

北京工业大学

博士后学位论文

中国典型城市大气颗粒物污染与区域源排放特征研究

姓名：韩力慧

申请学位级别：博士后

专业：环境科学

指导教师：程水源

20080401

中国典型城市大气颗粒物污染与区域源排放特征研究

摘 要

本研究论文分析了 2001-2004 年期间,春、夏、秋、冬各季节采集的能够代表中国某些沙尘源区和重要城市的数千个气溶胶样品,以北京为代表采集的能够覆盖整个北京地区的六十多个地面扬尘样品和中国一些沙尘源区及其传输途径之地采集的多个沙尘土壤样品,全面系统地研究了中国典型城市气溶胶的理化特性和时空分布特征;深入细致地研究了矿物气溶胶的重要来源之一,即地面扬尘的理化特性和空间分布特征;首次提出了一种新的 Mg/Al 元素示踪法,用于区分和估算北京大气颗粒物污染的主要组成——矿物气溶胶的本地源和外来源;同时还详细研究了气溶胶在中国北方和东部地区长距离传输的机制和特征,并揭示了矿物沙尘气溶胶对城市污染气溶胶,即主要以硫酸盐和硝酸盐为主的城市二次污染气溶胶的重大影响。此外,还通过全面系统地调研、收集 2005 年北京周边五省市区域污染源活动水平基础数据,研究了该区域污染源排放特征和各污染物年排放量。

研究结果表明,矿物气溶胶是北京大气颗粒物中最重要的成分之一,且表现出强烈的季节变化。元素比值 Mg/Al 是一种区分北京地区矿物气溶胶本地源与外来源的有效元素示踪体系,矿物气溶胶外来源的贡献量冬季和春季远高于夏季和秋季。在春季 TSP 中达 62%, $PM_{2.5}$ 中达 76%;在冬季 TSP 中占 69%, $PM_{2.5}$ 中占 45%。相比之下,在夏季和秋季,仅占到约 20%。矿物沙尘气溶胶与城市二次污染气溶胶之间存在着很好的相关性,并对它们的形成,特别是硫酸盐、硝酸盐和铵盐的形成有着重大的影响。来自交通活动和建筑活动的地面扬尘,是北京大气颗粒物污染的重要来源之一。矿物气溶胶、二次无机气溶胶和有机气溶胶是气溶胶的三个重要组成部分,在中国北方和东部地区表现出重要的空间分布。气溶胶在中国北方和东部地区长距离传输中,矿物气溶胶的浓度随传输距离的增加而减少,二次无机气溶胶和有机气溶胶却随传输距离的增加而出现不同程度的增加。沙尘暴不仅携带了大量的矿物沙尘,而且还携带了二次无机气溶胶和有机气溶胶,并对广大的下游地区产生重要的影响。

北京周边五省市区域污染源 2005 年共向大气排放 PM_{10} 为 $328.9 \times 10^4 t$, SO_2 为 $440.1 \times 10^4 t$, NO_x 为 $390.1 \times 10^4 t$, CO 为 $1043.9 \times 10^4 t$, VOC 为 $460.0 \times 10^4 t$, NH_3 为 $192.0 \times 10^4 t$ 。工业点源和交通扬尘对 PM_{10} 的贡献最大,电厂源对 SO_2 的贡献最大,机动车排放对 NO_x 、CO 和 VOC 的贡献最大,牲畜和农田施肥对 NH_3 的贡献最大。河北省对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、

VOC 和 NH_3 的贡献最大, 山西省次之, 随后依次为内蒙古自治区、天津市, 北京市贡献最小; 对 CO, 河北省贡献最大, 随后依次为山西省、天津市、北京市, 内蒙古自治区贡献最小。

关键词: 气溶胶 矿物气溶胶 二次污染气溶胶 沙尘暴 地面扬尘 来源 污染源排放

STUDIES ON AIRBORNE PARTICULATE MATTER AND REGIONAL SOURCE EMISSIONS IN THE TYPICAL CITIES OF CHINA

ABSTRACT

Several thousands of aerosol samples were collected and analyzed continuously in spring, summer, autumn and winter from 2001 to 2004 in Beijing, Miyun, Duolun, Yulin, Qindao and Shanghai, and more than sixty re-suspended dust samples in Beijing and more than thirty dust soil samples in some dust sources were also collected and analyzed. The physic-chemical characteristics and temporal and spacial distributions of aerosol have been systematically studied in some main cities of China, and then, the physic-chemical characteristics and spacial distributions of re-suspended road dust which is one of the most important sources of mineral aerosol in Beijing, a typical city of China, have been deeply studied in detail. A new element tracer technique has firstly been established to estimate the contributions of mineral aerosols from both inside and outside Beijing. At the same time, the characterization and mechanism of the long-range transport of aerosol over Northern and Eastern China have been investigated. The major impact of mineral dust aerosol on urban anthropogenic pollution aerosols such as sulfate, nitrate and ammonium has been proved. In addition, the primary data of pollution source activity levels in 2005 in the five-city-province region, including Beijing, Tianjin, Hebei, Shanxi and Inner Mongolia, was collected. The pollutant annual emission amount and emission characterization of pollution sources have been studied in detail.

Our results clearly showed that mineral aerosol was one of the most important components of airborne particulates, and presented strong seasonal variations in Beijing. The ratio of Mg/Al in aerosol is a feasible element tracer to distinguish between the sources of inside and outside Beijing. The sources from outside Beijing contributed 62% of the total mineral aerosols in TSP, 76% in $PM_{2.5}$ in spring, and 69% and 45% in TSP and $PM_{2.5}$, respectively, in winter, while only ~20 % in summer and autumn. Mineral aerosol had a significant positive impact on the formations of urban pollution aerosols, mainly sulfate, nitrate and ammonium, under appropriate meteorological conditions. Re-suspended road dust from the traffic and construction activities, was one of the major sources of pollution aerosols in Beijing. Mineral

aerosol, secondary inorganic aerosol (SIA) and organic aerosol (OA) were three major components of aerosol and presented the significant spatial distributions over Northern and Eastern China. The mass fraction of mineral aerosol decreased from the dust source to the downwind coastal sites, while those of secondary and carbonaceous components increased differently. Dust storm carried not only large amounts of mineral dust, but also more SIA and OA, which would have significant impacts on the wide downwind areas.

The total amounts of several air pollutants emitted in the five-city-province region including Beijing, Tianjin, Hebei, Shanxi and Inner Mongolia in 2005 were PM_{10} 328.9×10^4 ton, SO_2 440.1×10^4 ton, NO_x 390.1×10^4 ton, CO 1043.9×10^4 ton, VOC 460.0×10^4 ton, NH_3 192.0×10^4 ton. The pollutant PM_{10} mainly came from industrial point sources and traffic dust, SO_2 from power plants, NO_x , CO and VOC from vehicle emissions, and NH_3 from livestock emissions and farm fertilization. The pollutant annual emission amounts followed the order of Hebei > Shanxi > Inner Mongolia > Tianjin > Beijing for PM_{10} , SO_2 , NO_x , VOC and NH_3 , while for CO, Hebei > Shanxi > Tianjin > Beijing > Inner Mongolia.

Keywords: Aerosol, Dust storm, Mineral aerosol, Re-suspended road dust, Secondary pollution aerosol, Source, Source emission

序 言

城市大气污染由于其对区域环境和人体健康的影响而日益成为人们关注的焦点和热点。我国快速的城市化和机动车化,导致大量的污染物集中释放到大气中,旧的污染问题尚未解决,新的污染问题又接踵出现,燃煤、机动车尾气和扬尘的排放,使 SO_2 、氮氧化物 (NO_x)、矿物气溶胶和有机物等多种污染物同时存在,并发生复杂的相互作用进而转化成危害更大的主要存在于细颗粒物中的二次污染物,致使我国大气污染极其严重和复杂。深入研究以北京为典型代表的大气复合污染的特性、来源、转化机制以及长距离输送机制对当前控制和治理大气污染、改善空气质量、实现“绿色奥运”具有非常重要的意义。

为此,本文对以北京为代表的中国典型城市的气溶胶及其污染源进行了全面细致的研究。全文内容概述如下:第一章 概括了近年来国内外气溶胶研究的重大进展及其对全球环境变化的影响,以及污染源排放清单的研究现状。第二章 叙述了气溶胶样品、地面扬尘样品以及沙尘源区土壤样品的采集,分析方法,各种污染气体和气象数据的收集,以及各种污染源活动水平基础数据的收集。第三章 讨论了北京矿物气溶胶的理化特性,首次用 Mg/Al 元素示踪法,估算了北京矿物气溶胶的本地源和外来源;揭示了矿物气溶胶对城市二次污染气溶胶的影响。第四章 以北京为例详细讨论了作为矿物气溶胶的重要来源之一,地面扬尘的理化特性和空间分布特征及其对大气颗粒物污染的重大影响;第五章 研究了中国北方和东部地区气溶胶的理化特性、空间分布特征及其长距离传输机制。第六章 全面系统地研究了北京周边五省市区域源排放特征以及各污染物排放量。第七章 为结论与展望。

第一章 综述

1.1 引言

当今世界所面临的三大重要环境问题：大气环境酸化、臭氧层破坏以及温室效应，直接威胁着全人类的生存和发展，这一系列环境问题都直接与大气污染有关。大气污染对气候和环境的影响已成为人们关注的焦点和热点^[1,2]。

气溶胶是大气中重要的污染物之一，尽管气溶胶只是地球大气成分中含量很少的组分，大气污染物中，气体污染物形式约占 90%，气溶胶占 10%左右^[3]，但其重要性却因诸多因素而扩大。这些因素包括：在大气层中的广泛分布；对许多大气过程的重要作用；对区域和全球大气质量和气候的影响等。如气溶胶的直接辐射效应和间接辐射效应可以导致地面温度的降低和雨量的减少^[4,5]，还会引起季风降雨带的移动^[6]；气溶胶还可以明显降低大气的能见度^[7-11]；据相关研究预计，我国约 70%的谷物，由于气溶胶形成烟雾的影响，至少减产 5-30%^[12]。气溶胶中的可吸入颗粒物还是引起呼吸系统疾病和心血管疾病的重要因素^[13,14]；气溶胶中的某些元素(如铁)还是远洋生物的重要营养物质，并且在全球生物地球化学循环中起着非常重要的作用^[15-23]。气溶胶的研究已经成为世界公众、科学家和各国政府及联合国组织关注的焦点，成为当今环境科学和大气科学的前沿课题。

近二十多年来，我国社会经济快速发展的模式在很大程度上是以资源的过度消耗和大气环境的日益恶化为代价的一种不可持续的发展模式，造成我国污染物排放总量居高不下，2004 年 SO_2 达 2600 万吨，占世界总排量的 1/4 强^[24]，此数字引起不少国家和民众的关注。仅我国东南地区，年排放 SO_2 占全球人为源的 11.6%，其形成的硫酸盐气溶胶占全球 9%^[25]。我国所属海域上空的非海盐气溶胶约有 81-97%来自于我国大陆人为源的排放^[26]。大气环境污染已是发达国家在过去 100 年中不同发展阶段所产生的各种污染的集中体现和爆发。旧的污染尚未解决，新的污染又接踵而来，燃煤、机动车尾气和地面扬尘，导致 SO_2 ，氮氧化物 (NO_x)，有机物和矿物气溶胶等多种污染物同时存在，并发生复杂的相互作用进而转化成危害更大的主要存在于细颗粒物的二次污染物。我国城市环境污染呈现出明显的局地污染和区域污染相结合、污染物之间相互耦合的特征。

我国汽车交通业的迅速发展，即机动车辆的急剧增加，不仅造成我国城市空气质量的急剧下降，而且还会对整个太平洋的海洋大气体系以及大洋的初级生产力产生重大影响。据预

测对流层的臭氧浓度可能因之增加数十 ppb, 硝酸盐在大洋表层水的沉降将使北太平洋表层水的碳生产力增加百分之几^[27]。化石燃料燃烧和生物质燃烧是影响全球大气质量最重要的因素。亚洲地区氮氧化物的排放量在过去的几十年里迅速增加并在 90 年代超过美洲和欧洲的排放量。世界人口超过百万的大城市的不断增加以及由此造成的区域和全球大气污染也日益引起人们的关注。城市由此造成的健康危害也引起了各国政府的广泛关注。大气污染已经成为发达国家和发展中国家共同面临的挑战, 是解决人类所面临的几乎所有全球性生态危机和可持续发展问题的最重要的科研领域。

我国西部及西北部的沙尘暴可远征数千上万公里以上, 沉降于远离其来源的北太平洋乃至美洲大陆^[28]。我国西部及西北部远距离输送而来的沙尘几乎每年春天都形成沙尘暴, 只是各年程度不同而已。沙尘暴是由冷锋前后的强风在干旱或半干旱地区卷起大量沙尘而形成的^[29,30]。沙尘暴对人类的危害并非仅仅沙尘而已, 沙尘暴不仅含有从其源头产生的大量沙尘, 而且还携带有大量的由污染物的一次或二次形成的硫酸盐、硝酸盐和有机物等污染气溶胶, 并能传输到我国的东南沿海^[31-33]、韩国^[34,35]、日本^[33,36,37]、甚至北美地区^[30,38,39]。

我国一些大城市的颗粒物和 SO_2 的浓度超过世界卫生组织和我国国家标准的 2-5 倍, 空气质量未达到国家二级标准的城市占三分之二, 酸雨地区已占全国国土面积的三分之一。具有国际影响的大城市如北京、上海等的大气环境质量已成为这些城市在诸多重要领域中国际竞争力的瓶颈因素。

北京是世界上污染严重的城市之一, 每年有一半以上的时间看不到蓝天, 相当一部分时间北京的空气质量低于国家标准。为此北京市政府采取一系列措施, 如燃煤锅炉改用清洁能源、提高机动车新车排放标准、强化道路和施工扬尘控制、治理工业污染等来控制大气污染, 削减大气污染物的排放量。二氧化硫年均浓度值由 1998 年的 $122 \mu\text{g m}^{-3}$ 降低到 2004 年的 $55 \mu\text{g m}^{-3}$, 首次达到国家环境空气质量二级标准 ($60 \mu\text{g m}^{-3}$)。而气溶胶浓度在近几年中却几乎没有改变, PM_{10} 的年均浓度值 1999 年为 $161 \mu\text{g m}^{-3}$, 2003 年为 $141 \mu\text{g m}^{-3}$, 2004 年为 $149 \mu\text{g m}^{-3}$, 仍然远远超过国家环境空气质量二级标准 ($100 \mu\text{g m}^{-3}$)。北京在尚未完全控制煤烟型污染的同时, 由于机动车辆的迅猛增加, 又出现了更为严重的机动车尾气污染。机动车尾气排放出的二氧化氮年均浓度近几年一直维持在 $\sim 70 \mu\text{g m}^{-3}$, 由此导致北京全年雨水的 pH 值为 5.52, 出现酸雨的频率高达 16.7%。机动车排放、工业排放、燃煤污染、扬尘污染等因素同时存在、互相作用, 使北京大气呈现复合型污染, 再加之北京周边省市的影响, 以及愈演愈烈的来自我国西部, 西北部的沙尘暴使北京市大气质量有如雪上加霜, 急剧恶化。

因此研究以北京为典型代表的大气颗粒物污染特征，建立北京及周边区域污染源排放清单，将会为政府部门制定大气污染控制措施提供科学依据，同时也对改善北京大气质量，实现绿色奥运具有重要意义。

1.2 气溶胶的研究现状

1.2.1 气溶胶的理化特性

气溶胶是指悬浮在空气中的固体或液体微粒与气体载体共同组成的多相体系。由于人们重点关心和研究的是大气气溶胶体系中各种粒子的来源、组成、迁移变化规律以及其最后的归宿与对生物的影响和危害等。因而，人们又将大气气溶胶体系中分散的各种粒子称为大气颗粒物。大气颗粒物主要是由含碳化合物（煤飞灰以及有机物）、可溶性离子（硫酸盐、硝酸盐以及铵离子）和几乎不溶的无机物（元素氧化物等）等三部分组成。大气颗粒物的粒度分布从小于 $0.1\mu\text{m}$ 的艾肯（Aiken）粒子到大于 $20\mu\text{m}$ 的沙尘颗粒物，并呈双峰分布模式，即其质量浓度分别在 $0.1\mu\text{m}$ 及 $1-2\mu\text{m}$ 处呈极大值。大于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒物由于重力迅速沉降，通常只在大气中停留很短的时间，不能被传输很远；小于 $0.1\mu\text{m}$ 的艾肯粒子由于其粒径太小，对质量浓度没有太大贡献，因此气溶胶的性质主要决定于粒度为 $0.1\mu\text{m}$ 到 $20\mu\text{m}$ 的颗粒物。

早在上一世纪七十年代气溶胶的研究就引起了学术界的注意。Winchester^[40]等首先通过 PIXE 技术分析了北京北部郊区细颗粒物和粗颗粒物气溶胶中的 21 种元素，发现粗模态中元素的丰度与地壳丰度非常接近，而细模态则与南极背景地区气溶胶中的痕量元素组成类似。Winchester^[41]又通过分析北京市中心和远郊区近地面气溶胶的组成，发现大多数元素的粒径分布呈双峰分布，其中 Ca、Ti 和 Al 主要集中在粗颗粒物，As、Br 和 S 主要集中在细颗粒物。此外，市中心的粗颗粒物与远郊区相比，还富集了 Cu、Zn 和 Pb 等元素，说明它们主要来自机动车辆引起的本地扬尘。Wang^[42]等人通过研究北京一月份气溶胶的元素组成和粒径分布也得到类似的结论。

进入 90 年代后，由于细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)与日益增加的死亡率和各种呼吸系统疾病^[43,44]有着密切的关系，加之细颗粒物在空气中滞留时间较长，可以长距离传输，对区域乃至全球环境都产生影响，因而引起了各级政府的广泛关注。美国国家环境保护局为此于 1997 年颁布了细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的空气质量标准，年均值不得高于 $15\mu\text{g m}^{-3}$ 。我国目前还尚无细颗粒物

的空气质量标准。因此,气溶胶细颗粒物的研究已日益成为公众关注的焦点。

Zhang 等^[45]通过收集 1980-1993 期间北京、天津、武汉、兰州和广州五大城市的细颗粒物数据,诸如 13~22 个元素、少量的二次离子和有机化合物,分析研究了它们的时空变化,发现碳质组分、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和含硅化合物是北京气溶胶的三大组成成分。He 等^[46]研究了北京 1999-2000 年期间细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素、水溶性离子以及元素碳和有机碳等化学组成,结果表明 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度具有明显的季节变化,且年变化范围为 $37\text{--}357\ \mu\text{g m}^{-3}$;有机碳是 $\text{PM}_{2.5}$ 中最重要的组成部分,占 30% 以上,硫酸铵和硝酸铵约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 25%-30%。Yao 等^[47]详细研究了北京和上海 $\text{PM}_{2.5}$ 的水溶性离子组成,结果显示 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的主要物种;北京夏季 SO_2 的云中异相氧化和冬季 SO_2 的气相氧化是硫酸盐形成的主要途径。Yao 等^[48,49]还进一步研究了北京地区春、夏季气溶胶中一些无机阴离子和二元羧酸的粒径分布,发现 SO_4^{2-} 夏季主要集中在细模态(其质量平均动力学半径 MMAD 为 $0.7\pm 0.1\ \mu\text{m}$),且主要来自云中形成过程;春季主要集中在细模态 $0.45\pm 0.05\ \mu\text{m}$,且来自非云中异相反应过程。草酸盐(oxalate)的 MMAD 夏季为 $0.7\pm 0.1\ \mu\text{m}$,且与硫酸盐显著相关,主要来自云中形成过程;丙二酸盐(malonate)、琥珀酸盐(succinate)与草酸盐相似。Wang 等^[50,51]对南京地区 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性组分的理化特征进行了研究,结果发现该地区气溶胶的水溶性部分呈酸性,其中 SO_4^{2-} 为最重要的水溶性无机组分, NO_3^- 和 NH_4^+ 次之,再其次为 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 。Yang 等^[52]则对南京市区和郊区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的无机化学组分和碳质组分进行了研究,结果显示硫酸盐(市区占 23%,郊区 30%)和有机物(市区占 37%,郊区 28%)是气溶胶最重要的组分。Hu 等^[53]研究了青岛地区细颗粒物中离子组分的季节变化,结果发现硫酸盐、硝酸盐和铵盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在,且为 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分,约占 50%。大部分水溶性离子呈现明显的季节变化,采暖季节高于非采暖季节。此外,很多学者还系统地研究了香港特别行政区 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的特征^[54-58], $\text{PM}_{2.5}$ 的季节变化和区域传输^[59],气溶胶的酸碱性^[60,61]以及来源^[62]等。

1.2.2 气溶胶的源解析

大气气溶胶的来源非常复杂,燃煤、工业排放、机动车尾气排放、道路扬尘、建筑扬尘等多种来源共同存在,相互作用,增加了大气污染治理的难度。如何准确地解析气溶胶的物质来源,并确定其贡献量是大气污染研究极为重要的内容,它对污染物质的最终解释和评价具有重大的意义,其研究成果也会为污染源的治理提供科学依据。为此,近三十年来人们致

力于气溶胶污染来源的研究,进行了不同来源的判别及其贡献率的探讨,已形成众多有效的研究方法,并取得了一系列重大成果,如富集系数法、化学质量平衡法、后向轨迹分析法、元素示踪法等。近年来,单颗粒物分析技术因其不但能够提供颗粒物的形貌特征,还能够提供颗粒物的化学成分信息,也受到广泛重视^[63-65]。

从气溶胶组成特征上来看,气溶胶物质来源的研究主要分为气溶胶矿物学(颗粒)研究、气溶胶无机化学研究和气溶胶有机化学研究等三种。

气溶胶物质来源的矿物学(颗粒)研究主要是对气溶胶颗粒物表面形态、矿物组成和粒度分布等方面进行研究。气溶胶从环境污染过程来看,可分为气溶胶载体和气溶胶吸附物。而气溶胶载体主要是矿物和颗粒及其集合体,能反映气溶胶的初始来源。从气溶胶载体角度来讨论,其颗粒物主要来自于烟尘和地表灰尘。为了判别气溶胶源于烟尘还是源于地表灰尘,Hamilton 等人(1963)和 Fisher 等人(1978)较早使用光学显微镜对烟尘颗粒形态及光学特征进行研究;Ramsden(1968)和 Shibaoka 等人(1977)运用转换电子显微镜(transmission electron microscopy)研究煤燃烧过程中烟尘的形成;Ramsden 等人(1982)使用电子显微镜和电子探针研究了烟尘颗粒形态和化学组成^[66]。国内杨绍晋等人(1987)^[67]和叶汝求等人(1987, 1992)^[68,69]应用扫描电镜、X 射线能谱、中子活化、质子激发 X 荧光分析研究气溶胶矿物学特征及无机化学元素组成,并用以探讨气溶胶的来源。

气溶胶物质来源的无机化学研究是气溶胶来源的重要研究内容和方法。杨绍晋等人(1993)研究了西太平洋上空气溶胶的来源,并对气溶胶长距离迁移进行了探索^[70]。董金泉等人(1988)以不同颗粒物浓度中元素浓度为参数对华北清洁地区气溶胶来源进行了研究^[71]。陈明华等(1997)用化学质量平衡法对上海市大气颗粒物高浓度区污染物来源进行了研究^[72]。Kenneth A. 等人^[73,74]早在七十年代研究北极雾凇时发现北极地区的雾凇已被 V、Mn、Co、Ni、As、Se 等元素严重污染。应用富集系数方法能够判别某一元素来自于污染源或地壳源或海洋源,但是无法判断污染源究竟来自何方,如北极雾凇地污染究竟来自北美、欧洲还是亚洲。为判断北极地区雾凇的污染源究竟来自何方,唯一的解决办法是利用气溶胶中化学元素的组成、含量及其相互比值,建立起元素示踪体系。直至 1985 年他们应用这一元素示踪法得出明确的结论:北极雾凇的污染源来自欧洲而不是北美或远东的亚洲。随后把这一相同的元素示踪体系应用于北美洲的酸雨问题,成功的得出和当时普遍看法相反的意见。美国东北部的酸雨并不象当时的主流意见与美国中西部的硫排放直接有关,而是来自于美国东北部本身的较小的酸雨排放源。Malderen 等人^[75]用自动电子探针 X 射线显微镜对每个气溶胶样品中的单颗粒物的化学成分进行分析,采用谱系聚类分析和非谱系聚类分析,主因子分

析研究中西伯利亚气溶胶长距离迁移对北极区的影响。

气溶胶物质来源的有机化学研究,因其对人体健康有直接和间接的危害性,使其成为最重要的研究内容。现主要采用三种方法:统计学方法、分子标志物和碳同位素法。在众多有机污染物中尤以多环芳烃(PAHS)成为人们研究的热点^[76]。1995~1998年三年内关于大气气溶胶多环芳烃的研究论文达一百余篇。这些文献中论述气溶胶中多环芳烃的重要性的共同论断是,多环芳烃具有疏水亲颗粒特征,对人体健康存在“三致”作用(致畸、致癌、致突变)。

1.2.3 气溶胶对全球环境变化的影响

气溶胶远距离传输被认为是全球生物地球化学循环的重要途径之一,也成为研究全球环境变化及生态危机的重要领域。多少世纪以来,人们都认为河流是提供海洋中各种物质的最主要途径。对于近海领域这种认识也许是对的,但对于辽阔的远洋领域,人们知之甚少。早在七十年代,人们发现大洋深海沉积物的许多重要成分来自于大气传输。太平洋上空大气粉尘的矿物组成与太平洋深海沉积物十分相似。某些沙尘暴事件产生的大气颗粒,甚至可在数千上万公里之外的阿拉斯加和夏威夷等遥远地区观测到。到了八十年代初,以 Duce 为首的大气科学家开始了大洋上空气溶胶的大尺度的调查研究^[77,78],发现了海洋中许多元素,如 Pb、Al、V、Mn、Zn、以及某些碳氢化合物和某些有机合成化合物,大气远距离的传输都是比河流入海更为重要的途径。近一二十年来的研究结果表明,大气传输作用是陆源化学物质入海的重要途径之一。大气传输过程不仅使陆源物质经长距离输送入远洋海区,而且对沿岸海域也造成直接的影响。对于某些化学物质,经由大气传输进入沿岸海域的通量可能大于由河流携带的入海通量^[79-86]。大陆干旱和半干旱地区,如我国西北地区的沙漠和黄土高原以及非洲的撒哈拉沙漠等地随风飘起的颗粒物是深海沉积物的重要来源。来自于我国西北部的沙尘经过一万公里以上的长途输送,沉积于北太平洋的广大地区。最近的报道指出,我国的沙尘暴已经输送到美洲大陆,并为遥感卫星的照片所证实^[87]。经估计,每年从中国传送到北太平洋地区的沙尘总量约为 $6\sim 12\times 10^6$ 吨^[88]。

1.2.4 矿物气溶胶表面的多相复合反应机制

矿物气溶胶的主要成分是不溶于水的氧化物和硅酸盐中的硅、铝、铁以及其后的钙、钾、镁和钠,其表面一般呈碱性,易于与酸性氧化物二氧化硫、氮氧化物反应。

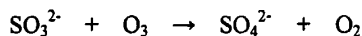
中国大气化学家庄国顺教授等人^[17,89,90]参加了联合国环保署及美国国家基金全球会资助的全球大气海气交换项目,如“SEAREX”、“AEROCE”和“PEM-West”,对太平洋、大西洋以及包括东亚和中国大陆上空的矿物沙尘气溶胶进行了长达十多年的调查研究,发现相当多地区的雨水、云层水及气溶胶中存在着高浓度的二价铁^[91],通过比较大量实测数据,并在实验室模拟研究的基础上提出了在矿物气溶胶表面可能存在着三价铁与二氧化硫的光化学氧化还原机制,提出了硫铁氧化还原耦合的全球循环模式,揭示了硫和铁的生物地球化学循环及其可能的连锁循环正反馈的模式,并于1992年在“Nature”发表论文,报道了这一研究成果。该研究成果引起了世界各国同行的广泛关注。

根据硫铁耦合机制,矿物气溶胶以及大气云层水中的S(IV)可能被其中的Fe(III)或直接氧化或光化学氧化或催化氧化,生成六价硫的硫酸盐气溶胶,其中的Fe(III)则被还原成Fe(II)。我国西北部沙漠及黄土高原所产生的大量矿物沙尘气溶胶含有大量三价铁Fe(III),随着硫酸盐气溶胶的增加,矿物沙尘气溶胶从我国大陆上空远距离输送到太平洋,其中对海洋表层生物有决定意义的可为之吸收的二价铁也随之增加。为此海洋表层的浮游生物即初级生产力也随之增加。浮游生物的增加导致DMS排放量的增加。DMS的增加又导致海洋大气中硫酸盐气溶胶的增加。硫酸盐气溶胶的增加又导致生物所必需的二价铁的增加。如此反复循环不已。加上海洋生物的增加又导致海洋对CO₂吸收量的增加,这就直接影响了全球气候变化。此连锁循环反馈可能对全球气候和环境变化有重要影响。

肖辉等^[92]运用区域尺度大气化学模式模拟了东亚地区沙尘气溶胶对二氧化硫和硫酸盐时空分布的影响,结果表明SO₂气体在沙尘气溶胶表面上进行的非均相氧化过程是硫酸盐形成的一条重要途径,由这条途径提供的硫酸盐占其总浓度的20%~50%。在模拟时段,沙尘暴过程主要影响沙尘源地下游的中国东部硫酸盐浓度,使得那里的硫酸盐浓度增加60%以上,在整个西太平洋地区沙尘暴过程可使大气边界层硫酸盐浓度增加20%以上。沙尘气溶胶在适宜的条件下不仅可以进行长距离的输送,而且作为非均相反应的界面,可以对东亚地区硫酸盐气溶胶的分布产生严重影响。

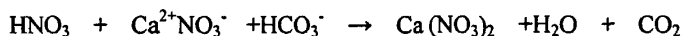
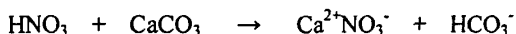
Frank J. Dentener等指出,原始的矿物气溶胶,就像海盐气溶胶表面易于与气态的硫酸或硝酸反应,最后放出原子态的无机氯而成为全球挥发性无机氯的主要来源一样,由于其表面呈碱性,易于在其表层水中溶解而大大加速二氧化硫被臭氧氧化的速率^[93]。Andrea M.O.和Crutzen P.L.(1995 诺贝尔化学奖获得者之一)认为,亚洲、非洲以及北美西部由于常发生强大的沙尘,矿物气溶胶中可含有40%-70%的硫酸盐。如果考虑到矿物气溶胶表面对二氧化硫的吸收从而减少了二氧化硫形成硫酸盐凝结核的机会,那么对由二氧化硫形成硫酸盐凝

结核而引起降温效应的估计就可能偏大。沙尘颗粒物对 SO_2 的吸收反应是相当复杂的, SO_2 的氧化反应可以分为多相和单相两种反应。其中多相反应与湿度以及 pH 有很大的关系, 比如 SO_2 的臭氧化反应



非常强地取决于 pH 值, 如果 $\text{pH} > 8$ 并且有水存在的条件下, 该反应进行的非常之快^[90]。硫酸盐的另一个形成机制是: 沙尘颗粒物吸收硫酸(气体或者液滴), 然后通过 $\text{SO}_2, \text{OH}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ 等的单相反应形成硫酸盐。这些反应主要取决于 SO_2 的浓度而与湿度没有很大的关系。由于沙尘源区的水蒸气的浓度以及湿度都比较低, 因此只有在距离沙尘源区比较远, 空气湿度比较大的地方或者是夜间的边界层, 矿物气溶胶颗粒物才会吸收水分, SO_2 也容易被 O_3 以及自由基氧化。

Zhang 等^[94]利用箱式大气化学模式, 发现矿物沙尘对硝酸盐颗粒物的形成有重要的影响。沙尘颗粒物表面上硝酸盐气溶胶的形成机制被认为是一个简单的中和反应:



由此可见, 矿物气溶胶可通过提供反应界面或者直接参加反应来影响硫酸盐和硝酸盐气溶胶的形成, 并随着矿物气溶胶的长距离传输, 这种影响又会反馈到全球生物地球化学循环和全球气候变化中。

1.3 污染源排放清单研究现状

污染源排放清单就是指一定范围内的各种污染物排放源, 在一定的时间跨度和空间区域内向大气中排放的各种污染物的量的集合。由于大气气溶胶是影响我国城市空气质量的最主要污染物, 因此, 估算大气颗粒物以及与大气颗粒物密切相关的 SO_2 、 NO_x 等污染物的源排放量、研究其源排放特征, 对大气颗粒物研究具有重要的意义。

1.3.1 污染源物排放量的计算

污染源排放量的计算通常采用四种方法, 即连续在线监测法、实测法、物料衡算法和排放因子法。此外还有污染源排放估算模型法、工程经验或类比近似估算法, 这两种方法的误差较大且使用难度较大。

目前, 为了满足区域大气污染研究和区域空气质量的需求, 发达国家多数根据自己

的实际情况构建了一套排放清单编制方法,并在此基础上建立了国家级的排放清单,用于空气质量模拟和政策分析。如较具影响力的美国污染源排放清单 NEI (National Emission Inventory),涉及的污染物包括所有的标准污染物 CAPs (Criteria Pollutants,) 和 188 种有害污染物 HAPs (Hazardous Air Pollutants),其中 CAPs 包括臭氧、CO、SO₂、NO_x、PM₁₀、PM_{2.5} 和铅,收集的排放因子文档有 AP-42^[95] (Compilation of Air Pollutant Emission Factors) 和 L&E (Locating and Estimating Air Emissions Documents),其中 L&E 文档主要针对 HAPs 的排放因子。与亚洲或我国污染物排放相关的清单有 Trace-P^[96] (Transport and Chemical Evolution Over Pacific) 和 EDGAR^[97] (an emissions database for global atmospheric research) 等。Trace-P 是美国能源部的 Argonne 国家实验室和美国爱德华大学的学者们将其所掌握的各种工业燃料、农业活动、天然排放源等污染源数据,根据地形、人口、交通、工业、农业生产分布等因素按时间和空间分配而得到的东亚、东南亚地区的污染源排放清单。该污染源可以提供 1°×1° 至 1km×1km 各种分辨率的网格排放量数据,污染物包括 PM₁₀、SO₂、NO_x、CO、NH₃、VOC_s 等。EDGAR 最初是为了估算 1990 年温室气体的直接与非直接排放量,由 RIVM (National Institute for Public Health and the Environment) 和 TNO (Netherlands Organization for Applied Scientific Research) 通过对国际公认的能源消耗、工业、农业生产等统计数据收集、筛选、处理而建立的关于大气中污染物排放的全球人类源与自然源的数据库。EDGAR 几乎可以提供全球所有地区的人为和自然污染源,污染物包括 PM₁₀、SO₂、NO_x、CO、NH₃ 和 VOC 等。

此外,美国 Argonne 国家实验室 D.G.Streets 等人^[98]在 1990 年亚洲 SO₂ 清单的基础上,利用 RAINS-ASIA 模式演推了 1985 年到 1999 年亚洲 SO₂ 排放量。英国 Alan M. Jones 等人^[99]在交通拥堵情况下对 PM_{2.5}、PM_{2.5-10} 和 PM₁₀ 的排放因子进行了实验确定。R. Berkowicz 等人^[100]利用欧洲机动车排放模型 COPERT 来计算街道交通排放 NO_x、CO 的量,并进行实测校核;美国 R. Cook 等^[101]分别应用实测排放因子的方法和 MOBILE 模型,建立了 1999 年费城城市尺度高速公路移动源污染物排放清单。加拿大 Rakesh B. Singh 等人^[102]在小尺度范围内应用 Microfac NO_x 模型计算机动车污染物排放量得到了很好的效果。美国 Ranil Dhammapala 等人^[103]用实验的方法得出了燃烧秸秆排放的多环芳烃、甲基苯酚、元素碳、有机碳的排放因子。

与欧美发达国家相比,我国的区域源排放清单研究工作起步较晚,一直没有建立一套基于全国尺度上的排放清单编制规范,也没有开展综合污染物排放清单的编制工作。在国家层面上,我国每年仅对 SO₂、烟尘和粉尘的排放量进行了统计。在城市和地区层面上,已建立

起部分污染物的源排放清单。如清华大学田贺忠等人^[104]在统计年鉴的基础上,以发达国家20世纪70年代中期未采取NO_x排放控制措施的燃烧设备的排放因子为主体,估算了1980到1998年来中国 NO_x的排放变化,建立了1995到1998年按省区、行业、燃料的NO_x排放清单。清华大学蒋靖坤等^[105]在能源统计年鉴和美国地质调查局(USGS)原煤汞含量的基础上,建立了2000年中国燃煤汞排放清单,对研究汞的大气化学转化、迁移和沉降,制定中国汞污染控制对策具有重要意义。北京大学宋翔宇等人^[106]采用中国2002年各省统计年鉴中关于机动车及道路信息的数据,根据COPERT模型计算的2002年中国各省区各种机动车类型在城区、郊区和高速公路3种行驶工况下的排放因子,并应用GIS系统,建立了40km×40km的高空间分辨率的中国机动车排放源清单。清华大学张强等^[107]从经济部门、燃料类型和技术类型对颗粒物排放源进行了分类,建立了一个排放模型,并用该模型计算了2001年全国主要人为源共向大气排放TSP、PM₁₀和PM_{2.5}的量。中国气象科学研究院赵斌等^[108]依据天津市工、农业生产和居民生活统计资料,通过分析已有文献报道的各种污染源排放因子,估算了天津市各行业、各区县NO_x、SO₂、NMVOC、CO、NH₃、PM₁₀、PM_{2.5}等污染物的排放量,发展了天津市2003年污染源排放清单。

1.3.2 源清单不确定性分析

排放因子和活动水平是污染物排放量核算的两个重要因素。排放因子就是试图把排入大气中的某种污染物的量与跟这个排放的相关活动联系在一起的一个有代表性的值。活动水平,从狭义上讲,主要指对污染源排放量产生影响的各种人类活动量,如燃料消耗量,产品产量等。从广义上讲,除了活动量,还包括影响排放源污染物排放特征的,多元的排放源特征信息,如排放单位的地理信息、产污设备的规模和型号等信息、使用的生产工艺、排放点的位置及排放形式、控制措施的种类、排放量的时间分布等。排放因子和活动水平的不确定性将会导致源清单与实际值之间出现差值。由于污染源排放清单的不确定性会对大气污染的控制与治理产生重要的影响,因此对源清单进行不确定性分析是十分重要和必要的。

目前,IPCC(Intergovernmental Panel of Climate Change)会议^[109]报道了几种源清单不确定性分析法:实验法、清单对比法、统计法、模式验证和通量法。IPCC组织制定和规范了温室气体不确定性分析法,使整个清单体系系统化。在IPCC框架下^[110],一些国家,如奥地利^[111]、芬兰^[112]、挪威^[113-116]、美国^[117,118]、荷兰^[119]等,分别建立起本国不确定性分析系统,建立了完整的清单分析体系。D. Streets等人利用经验评估和与EDGAR源清单对比

的方法, 计算了 Trace-P 清单的不确定度^[120]。Neil 等人利用反向轨迹模式计算了新西兰农场的甲烷排放量, 并与清单进行对比分析^[121]。Daniela Romano 等人^[122]利用蒙特卡罗法和 bootstrap 等统计法计算了电厂源污染物排放的不确定性。L.Int Panis^[123]利用蒙特卡罗统计法计算了比利时交通源排放量的不确定度。

国内关于源清单不确定性分析的研究非常少。北京大学苏芳等^[124]利用逆向轨迹反演模式, 反演了北京地区的甲烷源强, 并将反演计算的排放总量与源清单进行了对比分析。钟流举等^[125]2007 年应用蒙特卡罗法对电厂源氮氧化物排放量的不确定性进行了分析。

1.4 本文研究的主要内容

气溶胶是大气中重要的污染物之一。气溶胶由于受来源、长距离传输、沉降等因素影响而具有强烈的时间性和区域性变化。气溶胶不仅可以直接吸收和散射太阳辐射或者间接改变云的光学性质和寿命从而改变地球辐射收支和能量平衡, 对区域气候产生影响^[126], 而且因其既是各种物理化学过程的反应界面, 又是积聚(经由吸附、表面络合、自由基光化学反应等复相反应)各种污染物的载体^[30, 93, 127, 128], 而在全球生物地球化学循环中起着非常重要的作用。已引起了国内外科学家的高度重视。本文以北京为典型代表, 深入细致地研究了北京矿物气溶胶的特性和分布情况, 以及矿物气溶胶的重要来源之一, 地面扬尘的理化特性和分布特征。同时还对中国北方和东部地区气溶胶的分布和长距离传输机制进行了探讨。最后就北京周边五省市区域源排放特征又进行了较为详细的研究和讨论。本文具体研究内容如下:

(1) 全面系统地研究了北京矿物气溶胶的质量浓度、季节变化、本地源与外来源的区分和估算, 与二次污染气溶胶的相关性, 以及对二次污染气溶胶形成的重大影响。

(2) 详细研究了北京地面扬尘的元素特性、离子特性、元素和离子的粒径分布和空间分布、以及对大气颗粒物污染的贡献。

(3) 应用因子分析法解析了北京地面扬尘化学组分的来源。

(4) 全面表征了中国北方和东部地区气溶胶的三个主要组分矿物气溶胶、二次无机气溶胶和有机气溶胶的浓度、时间变化和空间分布特征, 矿物气溶胶分别与二次无机气溶胶和有机气溶胶之间的相关性, 以及矿物气溶胶对它们形成的影响。

(5) 探讨了 2004 年 3 月发生的两次沙尘暴的特征, 及其传输途径。

(6) 应用因子分析法解析了北京细颗粒物 $PM_{2.5}$ 化学组分的来源。

(7) 全面系统地收集和处理北京周边五省市污染源活动水平基础数据, 确定适合我国具体源排放情况的各污染物排放因子, 核算各污染物年排放量。

(8) 研究不同污染源对各污染物的贡献, 以及北京、天津、河北、山西和内蒙分别对各污染物的影响。

(9) 定量分析污染源排放清单的不确定性。

1.5 本文研究的创新点

(1) 首次用 Mg/Al 元素示踪法估算了北京矿物气溶胶本地源与外来源的相对贡献量, 同时又进一步估算了北京地面扬尘对污染气溶胶中重要污染元素的贡献量。这将为我国控制和治理大气污染提供重要的科学依据。

(2) 首次通过研究矿物气溶胶分别与硫酸盐、硝酸盐和铵盐之间的相关性, 进一步揭示了矿物气溶胶, 在一定的气象条件下, 分别对硫酸盐、硝酸盐和铵盐形成的影响机制。

(3) 建立了北京周边五省市污染源排放清单。这不仅会为北京地区大气污染的控制与治理提供科学依据, 而且也会为我国建立一套基于全国尺度上的排放清单提供必要的、可靠的、科学数据。

第二章 实验部分

2.1 样品采集

2.1.1 气溶胶样品

采样点分别设在北京（交通区：北京师范大学，位于北二三环之间交通密集区；工业区：首钢，位于西四环以外的工业区；居民住宅区：怡海花园，位于西南四环路内侧的居民住宅小区）；密云（北京远郊区，位于北京的东北方向）；多伦（内蒙古高原浑善达克沙漠附近的小城市，位于北京的正北方向）；榆林（位于陕西毛乌素沙地的东部边缘处）；青岛（青岛海洋大学，位于东部沿海地区）；上海（复旦大学，位于东部沿海地区）。

2001-2004 年，我们分别于春、夏、秋、冬四个季节，采用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司合资生产的(TSP/PM₁₀/PM_{2.5})-2 型颗粒物采样器(流量为 77.59 L/min)，在上述各采样点进行为期一个月的采集大气中 TSP, PM₁₀ 和 PM_{2.5} 气溶胶样品。

采集气溶胶样品所使用的滤膜有两种，即 Whatman 41 纤维素滤膜和石英滤膜(Φ90mm，英国 Whatman 公司制造)。Whatman 41 纤维素滤膜用来做元素和离子分析，而石英滤膜用作元素碳和有机碳分析。Whatman 41 滤膜的采集时间根据研究的需要分别为 2 小时，3 小时，12 小时或 24 小时不等，石英滤膜的采集时间一般为 24 小时。详细的采样日期以及采样时间见每一章节。

采集完后的样品立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封。用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平在恒温恒湿条件下称量后把样品放入冰箱保存。所有工作步骤均严格进行质量控制,确保样品不受任何污染^[127, 128]。

2.1.2 土壤样品的采集

2003 年 8 月下旬，我们分别在北京市中心前门、二环、三环、四环的东西南北方向，以及工业区、建筑区、生活区、加油站和昌平定陵等地采集地面扬尘，采样点基本上覆盖了整个北京地区。另外我们还在沙尘暴的源头-内蒙古多伦，甘肃民勤和沙尘暴途径之地-河北丰宁等地采集土壤样品。

采集完后的地面扬尘和土壤样品，自然风干，然后用微孔筛(200 目和 500 目，浙江省上虞市仪器分析厂生产)对样品进行筛滤，分别得到粒径为 30-74 μm 和 0-30 μm 的样品，而后进行 ICP 元素分析和 IC 离子分析。

2.2 样品分析

2.2.1 质量浓度分析

采样前后，先将样品滤膜置于恒温恒湿室，恒温 ($20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 恒湿 ($40\pm 2\%$) 48 小时，然后用电子天平（型号：Sartorius 2004MP；精密度：10 μg ）称量。称量好的滤膜先置于硫酸纸内，然后放入酸洗过的聚乙烯塑料袋中，并放在冰箱里保存待测。为保证样品称量的可靠性，每次采样都另匹配至少 10 张以上的空白滤膜，并用上面相同的方法进行恒温恒湿，然后称量，从而对可能存在的称量误差进行校正。

2.2.2 元素分析

气溶胶样品的前处理：取 1/2 样品膜（为不引入金属污染物，用聚乙烯塑料剪刀剪裁滤膜）于聚四氟乙烯高压釜内，加入 3 ml 浓 HNO_3 ，1 ml 浓 HClO_4 ，1 ml 浓 HF ，170 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 小时，冷后取出，电炉上烘烤近干，加入 1 ml 浓 HNO_3 定容至 10 ml 待测。取 1/2 空白膜，进行与样品完全相同的处理，测滤膜空白值。本实验所使用的试剂均为优级纯，水为二次重蒸去离子水。所有样品处理工作都在洁净度 Class-100 的洁净实验台中进行。

处理后的气溶胶样品溶液用法国 JOBIN-YVON 公司的 ULTIMA 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES) 在如下工作条件下，分析测试了 23 种元素^[19,20] (Al, Fe, Mn, Mg, Ti, Sc, Na, Eu, Ce, Sr, Ca, Co, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd, V, S, As, Se, 和 Sb)。

ICP-AES 的工作参数：

发射器功率: 1000 W, 反射功率: < 10 W, 等离子气: 12 L/min, 护套气: 0.2 L/min, 提升量: 1 mL/min, 雾化器载气流量: 0.85 L/min, 雾化器载气压力: 298 KPa, 观测高度: 线圈上方 12mm。

为了进一步验证该方法的可行性和确定性，我们还进行了加标回收实验。采用标准添加法测试所有被测元素的回收率，各元素的回收率均位于 95%和 105%之间。各元素多次

重复测试的相对标准误差小于 2%。

为检测所用滤膜部分的代表性程度,我们还对试样滤膜的 2 个 1/2 圆形部分以相同步骤分别消化分析,各部分的相对标准误差小于 10%。

土壤样品的前处理:称取 0.1g 分级后的土壤样品于聚四氟乙烯高压釜内,加入 3 ml 浓 HNO_3 , 1 ml 浓 HClO_4 , 1 ml 浓 HF , 160 $^\circ\text{C}$ 加热 4 小时,冷后取出,电炉上烘烤近干,加入 1 ml 浓 HNO_3 定容至 25 ml 待测。

处理后的土壤样品溶液用法国 JOBIN-YVON 公司的 ULTIMA 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析测试了 23 种元素。

为保证分析结果的可靠性,我们一并分析了国家标准物质中心制造的地球化学参考物质 (TBW07401),分析值与确定值符合较好^[129, 130],分析结果见表 2-1。

2.2.3 水溶性离子分析

气溶胶样品的前处理:称取 1/4 样品膜(为不引入金属污染物,用聚乙烯塑料剪刀剪裁滤膜)于 50ml 聚四氟乙烯塑料瓶中,并加入 10ml 去离子水,在 KQ-50B 型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司)中震荡 40 min,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后立即进行色谱分析。

土壤样品的前处理:称取 0.05g 分级后的土壤样品于 50ml 聚四氟乙烯塑料瓶中,并加入 10ml 去离子水,在 KQ-50B 型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司)中震荡 40 min,然后用 0.45 μm 微孔滤膜(25mm,北京化工学校附属工厂)过滤后,立即由聚丙烯无菌注射器注入色谱系统,进行色谱分析^[131]。

处理后的气溶胶样品和土壤样品用美国 DIONEX 公司的 Dionex 600 型离子色谱仪(包括 Ion Pac-AS11 型阴离子分离柱, Ion Pac-AG11 型阴离子保护柱, ASRS 自身再生抑制器, ED50 电导检测器, GP50-2 梯度泵, Peaknet 6 软件)以 NaOH 梯度洗脱, 25 μl 进样, 流量 1.5ml/min, 抑制电流 100mA 的最佳条件下有效地分离测定了气溶胶和土壤样品中的水溶性阴离子 F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , 和有机酸阴离子 HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 以及海洋微生物硫释放源指示物 MSA。

同理,用 Ion Pac-CS12A 型阳离子分离柱代替上述 Ion Pac-AS11 型阴离子分离柱, Dionex Ionpac AG12A 阳离子保护柱代替 Dionex Ionpac AG 11 型阴离子保护柱,以 MSA 梯度洗脱,有效地分离测定了气溶胶和土壤样品中的水溶性阳离子 NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等。

为了验证该方法的可行性和确定性，我们还进行了加标回收实验。采用标准添加法测试所有被测离子的回收率，各离子的回收率均位于 80%和 120%之间。各离子多次重复测试的相对标准误差小于 5%。阴离子的检测限($S/N=3$) 小于 0.04 mg l^{-1} ，阳离子的检测限小于 0.006 mg l^{-1} 。

为保证分析结果的可靠性，我们一并分析了国家标准参考物质研究中心制造的标准参考物质(GBW08606)，分析值与确定值符合较好^[131]。

2.2.4 元素碳和有机碳分析

在迟旭光等^[132]测定TSP中有机碳和元素碳的分析方法基础上稍做改进，用C/H/N元素分析仪(Germany Vario EL, C/H/N model)分析有机碳和元素碳。将样品膜对折后，剪两份1/8张膜样品，分别用锡纸包好后，一份在He/O₂混合气(10:1)中于450℃燃烧氧化，在此温度下有机碳(OC)被氧化成CO₂，而元素碳^[133]不被氧化，CO₂经干燥后通过TCD检测器检测，得有机碳含量；另一份在950℃燃烧氧化，其他条件不变，测定总碳(TC)，元素碳为总碳和有机碳之差， $EC=TC-OC$ 。

用纯有机物（分析纯咖啡因、乙酰苯胺）、单质碳（分析纯石墨）、无机碳（碳酸钙，分析纯）和自己配制的混合物I（咖啡因、石墨、碳酸钙）、混合物II（咖啡因、活性炭、碳酸钙）作为标准物，分别在450和950测定含碳量来评价方法的可靠性。结果显示，纯品有机碳和元素碳测定的精密度较高（ $RSD<2\%$ ），实际PM_{2.5}样品OC、TC平行7次测定的相对标准偏差分别为6.9%和1.9%。有机碳的回收率平均值为80.4%。仪器定量的检测限为0.026 mg。为了保证定量的准确度，每次测量都用仪器自带的有机标准物乙酰苯胺校正检测器信号和标准曲线^[134]。

2.3 污染气体与气象数据的收集

从国家气象数据中心网站(<http://cdc.cma.gov.cn>)下载了北京2001-2003期间的气象数据（风速、相对湿度RH、气温等），从北京市环保局网站(<http://www.bjepb.gov.cn>)下载了北京市2001-2003大气污染气体SO₂和NO₂的污染指数（API），然后通过下面的公式将污染指数（API）转化为浓度：

$$C = C_{\text{A}} + [(I - I_{\text{A}}) / (I_{\text{B}} - I_{\text{A}})] \times (C_{\text{B}} - C_{\text{A}})$$

式中, C 代表浓度, I 代表污染指数, $C_{\ast}$ 与 $C_{\ast}$ 分别为API分级限值表中最贴近 C 值的两个值, $C_{\ast}$ 为大于 C 的限值, $C_{\ast}$ 为小于 C 的限值; $I_{\ast}$ 与 $I_{\ast}$ 则分别为API分级限值表中最贴近 I 值的两个值, $I_{\ast}$ 为大于 I 的值, $I_{\ast}$ 为小于 I 的值。详见表2-2。

2.4 污染源活动水平基础数据的收集

2.4.1 污染源的分类

大气污染源可分为工业固定源、无组织源和移动源。其中工业固定源是指所处地理位置固定不变, 通过烟囱或排气筒排放大气污染物的排放源。工业固定源又可分为点源和面源, 点源指烟囱高度大于 45 米或锅炉吨位大于 20 吨的源。按行业可分为化工、建材、冶金、电厂和其它行业源。面源指烟囱高度小于 45 米或锅炉吨位小于 20 吨的源, 分为化工、建材、冶金、电厂和其它行业源。

无组织源, 指不经过排放的无规划污染物排放源, 主要包括居民面源、扬尘源、氨排放源和 VOC 排放源。其中扬尘源又包括交通扬尘、施工和裸地扬尘源。

移动源主要指机动车。

2.4.2 活动水平基础数据的收集

本研究依据上述污染源的分类, 分别对北京、天津、河北、山西、内蒙五省市 2005 年污染源活动水平基础数据进行了较详细的收集与统计。

点源主要统计烟囱高度大于等于 45 米的工业企业锅炉、燃煤锅炉、电厂等的具体位置, 单位名称, 设备名称, 烟囱高度, 烟囱出口内径, 排气温度, 排气速度, 烟粉尘、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、 CO 、 NH_3 、 VOC_s 等的年排放量, 燃料概况, 脱硫情况, 除尘情况以及各月不均匀排放系数。

面源主要调查烟囱高度低于 45 米锅炉的污染物排放情况, 具体包括锅炉型号, 烟囱高度, 燃料类型(煤、石油、煤气、天然气等), 年消耗燃料量, 燃料的灰份含量, 燃料的硫份含量, 各类污染物(烟粉尘、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、 CO 、 NH_3 、 VOC_s)的年排放量, 月不均匀排放系数。

居民面源主要调查 2005 年居民生活燃煤量、燃油量、燃气量、燃煤含硫量、灰份含量

以及时间不均匀排放系数。

交通扬尘源收集道路长度、平均小时通车量、平均车速、道路尘负荷、汽车保有量、汽车年行驶里程等；施工扬尘源涉及建筑类别、建筑施工面积及时间不均匀排放系数等参数的调查；裸地风蚀扬尘涉及降水、气温、风速等气象条件以及土壤类型、裸地面积等参数的收集。

氨排放主要包括农田施肥、人体、牲畜排放等。农田施肥源收集农田面积、农田分布、氮肥使用量、农田氮肥氨排放因子、氮肥使用月不均匀分布系数等。人体、牲畜排放收集北京及周边五省市自治区各地人口数量、牲畜数量等。

VOC 排放源包括植物排放 VOC、加油站与汽车排放 VOC。植物 VOC 排放源收集林木面积、主要树种、农田面积、农田作物主要种类、草地面积、草地类型。加油站与汽车排放 VOC 收集加油站年用油量、储油量、汽车拥有量等情况。

移动源收集各道路名称、长度、小时通车量、平均车速、排放因子、汽车保有量等相关基础数据。

2.5 专家问卷和企业咨询调查

2007年9月，分别在河北省石家庄、保定、唐山、承德，山西省太原进行了污染源清单不确定性专家问卷和企业咨询调查。共发放专家问卷101份，邀请各行业专家、综合专家以及企业代表。河北省共发放问卷76份，收回76份，其中综合专家43份，企业专家问卷33份。企业专家中，电力行业专家问卷9份，水泥行业10份，钢铁行业9份，焦化行业专家5份；山西省共发放综合专家问卷25份，收回25份。

由于水泥在建材行业中污染严重，钢铁和焦化分别是冶金和化工的重点行业，污染占了很大比重，所以，本文选择以下4类重点行业（电力、水泥、钢铁和焦化）进行分析。并针对每个行业的特点，设计相应专家问卷，具体调查咨询内容包括：各行业有组织源和无组织源排放比例；各行业除尘、脱硫的普及率；各行业除尘、脱硫设施去除率；各行业除尘、脱硫设备正常有效运行时间比例；排放因子和活动水平的不确定范围。这些信息需要得到相关行业专家的支持。

本章图表清单

表 2-1 国家标准物质 TBW07401 的测量结果 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

表 2-2 API 转化为浓度值所用公式

表 2-1 国家标准物质 TBW07401 的测
量结果 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2-1 The measured results of the
national standard material (TBW07401)

元 素	确 定 值	实 际 测 量 值
S	310 ± 100	322 ± 48
Cr	62 ± 6	67 ± 6
Zn	680 ± 39	723 ± 81
Sr	155 ± 10	185 ± 9.0
Pb	98 ± 8	111 ± 9.0
Ni	20.4 ± 2.7	26.6 ± 3.3
Cd	4.3 ± 0.6	4.8 ± 0.6
Fe	36330 ± 910	31040 ± 3443
Mn	1760 ± 98	1605 ± 150
Mg	10860 ± 720	10014 ± 602
V	86 ± 6	88 ± 8
Ca	12886 ± 571	11242 ± 940
Cu	21 ± 2	20 ± 1.5
Ti	4830 ± 250	4750 ± 188
Al	75051 ± 1112	71374 ± 4998

表 2-2 API 转化为浓度值所用公式

Table 2-2 Formulas used for converting API to mass concentration

API	PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	NO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	O_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)
<50	$C = \text{API}$	$C = \text{API}$	$C = 1.6\text{API}$	$C = 2.4 \text{ API}$
50-100	$C = 2 \text{ API} - 50$	$C = 2 \text{ API} - 50$	$C = 0.8\text{API} + 40$	$C = 1.6 \text{ API} + 40$
100-200	$C = 2 \text{ API} - 50$	$C = 6.5 \text{ API} - 500$	$C = 1.6 \text{ API} - 40$	$C = 2 \text{ API}$
200-300	$C = 0.7 \text{ API} + 210$	$C = 8 \text{ API} - 800$	$C = 2.85 \text{ API} - 290$	$C = 4 \text{ API} - 400$
300-400	$C = 0.8 \text{ API} + 180$	$C = 5 \text{ API} + 100$	$C = 1.85 \text{ API} + 10$	$C = 2 \text{ API} + 200$
400-500	$C = \text{API} + 100$	$C = 5.2 \text{ API} + 20$	$C = 1.9 \text{ API} - 10$	$C = 2 \text{ API} + 200$

第三章 北京矿物气溶胶及其对二次污染气溶胶的影响

矿物气溶胶是对流层气溶胶的重要组成部分^[135~139]。矿物气溶胶作为各种物理化学过程的反应界面,在全球对流层化学中起着非常重要的作用。Zhuang et al.^[17, 89]在遥远的海洋气溶胶中检测出二价铁,并提出铁和硫之间的耦合关系。Zhuang et al.^[23]又通过检测沙尘暴和非沙尘暴期间矿物气溶胶中的二价铁,进一步证实了海气交换中铁和硫之间的耦合反馈机制。Bian et al.^[140]通过模型,在全球尺度上,研究了矿物沙尘对光解和异相吸附的影响。近二十年来,很多学者通过实验室模拟,模型计算,以及单颗粒物分析,研究了硫酸盐和硝酸盐在沙尘颗粒物表面上的形成^[141~143]。Yaacov and Judith^[144]使用电子扫描电镜和气溶胶样品分析法,在静态反应箱中进行了SO₂和NO₂与矿物粒子,如土壤颗粒,发生异相反应的实验,发现矿物气溶胶与SO₂和NO₂发生了反应,在矿物气溶胶表面形成了一层硫酸盐和硝酸盐。Okada et al.^[145]指出,在日本采集的亚洲沙尘单颗粒物中混有水溶性物(主要是含钙含硫物)和非水溶性物。Dentener et al.^[93]指出SO₂在富含钙的矿物气溶胶表面上的反应很有可能在干旱源区下游,特别是亚洲沙尘源区,起着非常重要的作用。在西太平洋周边地区进行的PEM-West (B)期间,Chen et al.^[146]在济州岛发现硫酸盐和铵盐主要存在于细粒子中(~80%-90%),而钙盐和硝酸盐主要存在于粗颗粒中。

迄今为止,很少关于矿物气溶胶是如何影响硫酸盐、硝酸盐和铵盐形成的报道。本文首次通过分析矿物气溶胶在适宜的气象条件下,分别与硫酸盐、硝酸盐和铵盐之间的相关性,研究了矿物气溶胶对硫酸盐、硝酸盐和铵盐形成的重大影响,并揭示了硫酸盐、硝酸盐和铵盐在矿物气溶胶表面形成的可能机理。该研究不仅会为北京地区防治大气污染提供必不可少的科学依据,而且还将为研究亚洲矿物气溶胶对全球气候和环境变化的影响提供重要依据。

3.1 采样与分析

2001-2004年,采用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司生产的(TSP/PM₁₀/PM_{2.5})-2型颗粒物采样器和英国Whatman公司生产的Whatman41纤维素滤膜,在采样点北京师范大学科技楼12层顶(高约40m)采集大气中的TSP和PM_{2.5}气溶胶样品。

所有的样品采集完后立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封。用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平在恒温恒湿条件下称量后放入冰箱保存,待测。所有工作步骤均严格进行质量控制,确保样品不受任何污染。详见文献^[127, 128]。

样品分析包括元素分析(见第二章 2.2.2)、离子分析(见第二章 2.2.3);污染气体和气象数据的收集(见第二章 2.3)。

3.2 结果与讨论

3.2.1 矿物气溶胶是城市大气颗粒物的重要组成部分之一

3.2.1.1 矿物气溶胶的季节变化

矿物气溶胶是来自地壳源的气溶胶,是城市大气颗粒物的重要组成部分之一。元素 Al 是矿物气溶胶的主要成分,常作为地壳源的参比元素。我们使用元素 Al 在地壳中的平均丰度(8%)^[147]估算了矿物气溶胶的浓度($C_{\text{矿物}}$),即 $C_{\text{矿物}} = C_{\text{Al}}/8\%$ ^[129, 130, 148]。表 3-1 列出了北京不同季节 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿物气溶胶的平均浓度和百分含量。图 3-1 显示了北京 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度随时间的变化。显然,春季和冬季矿物气溶胶的浓度高于夏季。例如,在 2002 年春季 3 月份 TSP 中矿物气溶胶的平均浓度为 $1038 \mu\text{g m}^{-3}$,比夏季 $74 \mu\text{g m}^{-3}$ 高出 14 倍,而冬季矿物气溶胶的浓度 $142 \mu\text{g m}^{-3}$ 也比夏季高出近 1 倍。由于春季和冬季气候干燥,地表裸露,又经常有冷气团入侵,而在夏季降雨量相对较多,地表植被覆盖又好,因此春季沙尘暴期间,矿物气溶胶的浓度急剧增加。如 2002 年 3 月 20 日-22 日,矿物气溶胶的平均浓度为 $1717 \mu\text{g m}^{-3}$,比夏季高出 23 倍,矿物气溶胶的含量也由平日的 ~30% 上升到 74%。沙尘暴期间矿物气溶胶成为占气溶胶总量绝大多数的主要成分。矿物气溶胶在细粒子中的含量较 TSP 小,常日为 ~15%,但在沙尘暴期间其含量骤增为 90%,其浓度由夏季的 $7.0 \mu\text{g m}^{-3}$ 增加到 $442 \mu\text{g m}^{-3}$,增加了近 66 倍。北京矿物气溶胶强烈的季节变化显示了外来源对北京大气颗粒物污染的显著贡献。同时这些外地沙尘入侵北京后又混合、夹杂并携带北京局地域产生的大量污染物气溶胶继续传输到广阔的北太平洋地区,从而对全球生物地球化学循环产生重要影响。

3.2.1.2 矿物气溶胶的本地源与外来源

我们首次提出一种新的元素示踪法,用于区分和估算北京大气颗粒物污染的主要组分矿物气溶胶的本地源和外来源的相对贡献。不难想象,一个理想的示踪物必须满足以下三个条件:(1) 由于研究对象是矿物气溶胶,此示踪物必须来自地壳源,完全没有污染源;

(2) 要能反映不同源区的属性从而区分本地源和外来源, 此示踪物的数值在不同源区必须有显著的差异; (3) 由于外来源和本地源的气溶胶在传输过程中相互混合, 示踪物在传输过程中必须保持稳定, 不介入化学转化。我们发现^[129, 130]元素 Mg 和 Al 的比值 Mg/Al 基本上满足上述三条基本原则, 且能有效地区分和估算北京矿物气溶胶的本地源和外来源。表 3-2 列出了用上述元素示踪法估算的北京不同季节 TSP 和 PM_{2.5} 中矿物气溶胶外来源的相对贡献量。很显然, 冬季和春季矿物气溶胶外来源的贡献高于夏季和秋季。在春季, TSP 中外来源的贡献达 62% (38-86%), PM_{2.5} 中达 76% (59-93%)。在冬季, TSP 中外来源的贡献为 69% (52-83%), PM_{2.5} 中为 45% (7-79%)。相比之下, 夏季和秋季外来源的相对贡献只有~20%。而在沙尘暴期间, TSP 中外来源的相对贡献竟高达 97%, 成为北京大气颗粒物的最重要的来源。由此可见, 北京矿物气溶胶不仅有本地源, 如当地土壤, 还有外来源, 如来自塔克拉玛干沙漠和腾格里沙漠的沙尘, 以及黄土高原的黄土, 它们一年四季对大气环境有着不同的影响。

3.2.2 矿物气溶胶对硫酸盐气溶胶形成的影响

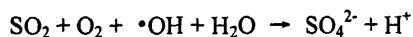
硫酸盐气溶胶是城市二次污染气溶胶中最重要的成分之一。图 3-2 显示了北京 2001-2003 年 TSP 和 PM_{2.5} 中硫酸盐的季节变化。这里 SO₄²⁻代表硫酸盐气溶胶。表 3-3 列出了北京不同季节 TSP 和 PM_{2.5} 中硫酸盐的平均浓度。冬季和夏季 TSP 中硫酸盐的平均浓度分别为 45.3 和 30.3 μgm⁻³, 均高于秋季、春季和沙尘暴期间, 即 20.4, 17.1, 和 15.0 μgm⁻³; 细粒子 PM_{2.5} 中硫酸盐的平均浓度分别为 30.3 和 22.2 μgm⁻³, 也均高于秋季、春季和沙尘暴期间, 即 12.4, 14.7 和 8.1 μgm⁻³。

硫酸盐气溶胶主要存在于细粒子 PM_{2.5} 中。约 60% 以上的硫酸盐存在于 PM_{2.5} 中。而沙尘暴例外, 约 50% 以上的硫酸盐存在于粗粒子 TSP 中。例如, 2002 年沙尘暴期间, 硫酸盐在 PM_{2.5}/TSP 中的平均百分比为 52%, 在最高峰期减少到 25%。Nishikawa et al.^[149] 报道了日本沙尘期间, 几乎一半以上的硫酸盐存在于粗态粒子中。Nishikawa et al.^[150] 还报道了中国干旱区土壤中硫酸盐的百分含量变化范围为 0.01-0.46% (S%: 0.003-0.15%)。我们也研究了塔克拉玛干沙漠、腾格里沙漠等沙漠源区沙尘土壤的化学成分, 发现 S 的百分含量变化范围为 0.009-0.15%。这些土壤样品中 S 百分含量的变化进一步说明沙尘暴期间大量的硫酸盐不仅仅来自沙尘源区, 而主要来自沙尘所携带的在沙尘传输途中污染源排放

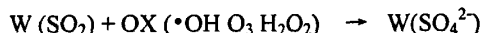
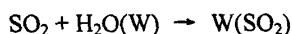
的 SO_2 在沙尘表面发生了一系列反应后形成的硫酸盐。

图 3-2 也显示了 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿物气溶胶与硫酸盐的季节变化。很明显, 硫酸盐的变化特征与矿物气溶胶非常相似, 说明矿物气溶胶与硫酸盐之间可能存在着某种关系。例如, 在 2002 年 3 月 20 日—22 日发生的有史以来最强的一次沙尘暴期间, 硫酸盐的浓度随矿物气溶胶浓度的变化而变化, 正如图 3-3 所示。当矿物沙尘在 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的浓度分别达到峰值 9243.5 和 1009.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 硫酸盐的浓度也分别达到 81.0 和 21.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 当矿物沙尘的浓度分别减少到 471.1 和 137.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 硫酸盐的浓度也分别相应减少到 4.6 和 3.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。它们的相关系数在 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别为 0.98 和 0.89 ($P < 0.01$), 说明矿物气溶胶和硫酸盐之间存在着正的相关性。2002 年夏季、2003 年春季和秋季, 硫酸盐的浓度也同样随着矿物气溶胶浓度的变化而变化, 它们的相关系数在 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别为 0.66 和 0.65; 0.67 和 0.77; 0.68 和 0.69 ($P < 0.01$)。

肖辉等^[92] 利用 STEM-II 三维区域大气化学模式, 耦合沙尘气溶胶表面相过程, 研究了 1994 年 3 月 1 日至 14 日期间东亚地区沙尘气溶胶对硫酸盐的影响, 指出 SO_2 在气相中能够氧化形成硫酸盐, 正如下面所示:



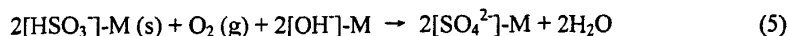
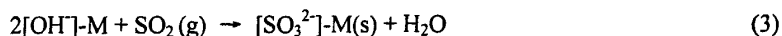
其中 SO_4^{2-} 或者形成新的粒子然后与矿物沙尘碰撞并结合, 或者直接异相冷凝到矿物沙尘表面:



这里 W 代表矿物沙尘粒子, OX 代表氧化剂, 其中 SO_2 在矿物气溶胶表面上发生的异相化学反应是硫酸盐形成的重要部分, 该部分占总硫酸盐的 20%~50%。沙尘事件过程主要影响沙尘源区下游中国东部地区硫酸盐的分布, 它能使那里的硫酸盐浓度增加 60% 以上。

我们使用怀特池耦合原位傅立叶变换红外光谱和漫反射红外傅立叶变换光谱, 研究了 SO_2 在典型的矿物颗粒, 如 Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO , FeOOH , Fe_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , 以及气溶胶样品上的异相反应, 发现氧化物的比表面积越大, SO_2 的氧化速度就越快; 氧化物的质量浓度越大, SO_2 在氧化物表面上转化的速度就越快。这些氧化物的反应活性为: $\text{FeOOH} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{混合物} > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ ^[25]。我们以 Al_2O_3 氧化物为例, 研究了硫酸盐在 Al_2O_3 颗粒物表面上形成的异相反应机理^[151], 可能为:





式中, O^{2-} 代表晶格氧原子, OH^- 代表吸附的氢氧基。

由此可见, 硫酸盐在矿物气溶胶表面上的形成不仅取决于它的前体物 SO_2 , 大气中的氧化剂, 和气象因素, 而且还取决于矿物气溶胶的质量浓度和表面积。在 2002 年发生的超大沙尘暴期间, 由于不利的气象条件, 正如图 3-4-3-6 所示, 低的 SO_2 浓度, 低的相对湿度, 低的气温和强的风速, 导致本地污染源排放的 SO_2 在矿物气溶胶表面上与大气中的氧化剂 O_3 、 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 发生异相或均相氧化较难, 因而硫酸盐浓度较低。但是, 矿物气溶胶与硫酸盐气溶胶之间表现的正相关性又进

一步说明对流层气溶胶中的硫酸盐主要来自矿物沙尘长距离传输途中污染源排放的 SO_2 在矿物沙尘颗粒物表面上发生异相反应形成的硫酸盐。2001 年冬季, SO_2 浓度较高, 相对湿度适宜, 非常有益于 SO_2 在矿物气溶胶表面上与大气中的氧化剂发生异相或均相氧化反应形成硫酸盐, 故硫酸盐浓度较高。2002 年夏季, 尽管 SO_2 浓度较低, 但是适宜的气象条件, 如较高的相对湿度、较高的气温、弱的风速, 有利于 SO_2 在矿物气溶胶表面的转化, 因而硫酸盐浓度较高。同理, 2003 年春季和秋季, 硫酸盐也表现出较高的浓度。

正是矿物气溶胶的碱性对硫酸盐的形成有着重大的影响。矿物气溶胶主要是铝硅酸盐, 也含有多种金属氧化物, 常常在文献中被作为各种相关金属氧化物而用于实验室模拟研究。这些金属氧化物可强烈地吸附 SO_2 等酸性氧化物于表面, 被吸附的 SO_2 在一些痕量金属 Fe、Mn 等的催化下, 异相或均相形成了硫酸盐, 同时, 矿物气溶胶的某些组分也发生了转换, 如碳酸钙转换成硫酸钙^[152,153]。

Iwasaka et al.^[154] 研究了 2001 年 8 月和 10 月, 2002 年 1 月在中国敦煌采集的气溶胶样品, 发现到达日本的大多数粗态颗粒物都含有硫。他们还根据现场监测得出颗粒物从沙漠源区向日本传输的途中, 在颗粒物上发生了化学转化。这与我们的研究结果非常一致。

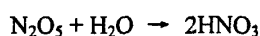
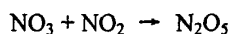
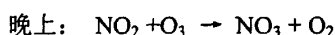
3.2.3 矿物气溶胶对硝酸盐气溶胶形成的影响

硝酸盐气溶胶是城市气溶胶中最重要的二次污染气溶胶之一。图 3-7 显示了 2001—2003 北京 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中硝酸盐气溶胶浓度的季节变化, 其中 NO_3^- 代表硝酸盐气溶胶。表 3-3 列出了北京不同季节 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中硝酸盐的平均浓度。TSP 中冬季和夏季硝酸盐

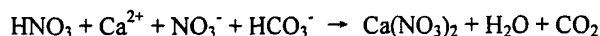
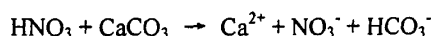
的浓度分别为 $29.9, 26.0 \mu\text{g m}^{-3}$, 均高于秋季、春季和沙尘暴期间, 即分别为 $21.24, 14.14, 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 。在细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 硝酸盐在冬季和夏季的浓度分别为 $17.0, 15.4 \mu\text{g m}^{-3}$, 也均高于秋季、春季和沙尘暴, 即分别为 $11.4, 9.6, 1.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 。此外, NO_3^- 在 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 中的百分含量约为 50%, 说明硝酸盐几乎近一半存在于粗颗粒中。

图 3-7 也显示了 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿物气溶胶和硝酸盐气溶胶的季节变化。很显然, 硝酸盐的季节变化与矿物气溶胶非常相似, 说明矿物气溶胶与硝酸盐气溶胶之间可能存在着某种关系。这些年来, 在 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 它们的相关系数分别为 0.84 和 0.87 ($P < 0.01$), 表明矿物气溶胶和硝酸盐之间存在着正相关性。例如, 2002 年特大沙尘暴期间, 硝酸盐的浓度明显地随着矿物气溶胶浓度的增加而减少, 这是因为硝酸盐主要来源于本地污染源, 而大量的入侵尘稀释了当地的硝酸盐, 沙尘暴高峰过后, 硝酸盐则随着矿物气溶胶浓度的减少而减少。2002 年夏季, 2003 年春季和秋季, TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 矿物气溶胶与硝酸盐之间都存在着正的相关性。

硝酸盐形成的机理可能为, 气态污染物 NO_2 首先被 OH 、 O_3 等大气氧化剂均相氧化形成 HNO_3 , 即: 白天: $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$



然后, HNO_3 被矿物气溶胶表面吸附, 与矿物气溶胶中的碱性组分发生中和反应形成硝酸盐, 即:



由此可见, 硝酸盐在矿物气溶胶表面的形成既取决于它的前体物 NO_x 和气象条件, 如温度、湿度、风速, 也与矿物气溶胶的浓度和表面积有关。2002 年沙尘暴期间, 由于非常不利的气象条件, 即最低的相对湿度、最高的风速、较低的温度, 再加上低的 NO_2 浓度, 硝酸盐的形成较难, 因而, 此期间硝酸盐的浓度随着矿物气溶胶浓度的增加而减少。2001 年冬季, 前体物 NO_2 浓度较高, 矿物气溶胶浓度较高, 相对湿度和温度适宜, 非常有利于硝酸盐的形成, 所以硝酸盐的浓度较高。2002 年夏季, 由于高的 NO_2 浓度、高的相对湿度, 以及低的风速有利于硝酸盐的形成, 因而, 硝酸盐的浓度较高, 且随着矿物气溶胶浓度的增加而增加, 特别在 TSP 中, 硝酸盐和矿物气溶胶之间表现出好的正相关性。然而,

高的温度易使硝酸盐分解, 所以夏季硝酸盐的浓度低于冬季。总之, 冬季和夏季硝酸盐的浓度高于秋季、春季和沙尘暴期间, 硝酸盐主要来自当地污染源。

3.2.4 矿物气溶胶对铵盐气溶胶形成的影响

铵盐也是最重要的二次污染气溶胶的组分之一。铵盐主要是以硫酸铵和硝酸铵的形式存在于对流层中^[155]。图 3-8 显示了北京 2001—2003, TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐浓度的季节变化, 这里 NH_4^+ 代表硫酸铵和硝酸铵。表 3-3 列出了北京不同季节 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐的平均浓度。冬季和夏季铵盐的浓度高于秋季、春季和沙尘暴期间。冬季和夏季铵盐的浓度在 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别为 22.9 和 $12.8\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 17.1 和 $7.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均高于秋季、春季和沙尘暴期间, 即 $9.1, 6.6; 5.5, 5.3; 1.6, 1.5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。此外, 铵盐在 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 中的百分含量约为 60%, 说明铵盐主要存在于细粒子中。

图 3-8 也显示了 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿物气溶胶与铵盐的季节变化。显而易见, 铵盐的季节变化与矿物气溶胶很相似, 说明它们之间可能存在着某种相关性。这些年来, TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 它们的相关系数分别为 0.62, 0.87 ($P<0.01$), 说明矿物气溶胶和铵盐之间存在着正相关性。2003 年春季和秋季, 铵盐的浓度直接随着矿物气溶胶浓度的变化而变化, 表现出很好的正相关性。

气态 NH_3 与大气中的酸性气体 H_2SO_4 和 HNO_3 或矿物气溶胶表面的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 发生反应, 随后冷凝在矿物气溶胶表面, 形成硫酸铵和硝酸铵。铵盐的形成不仅取决于它的前体物 NH_3 , SO_2 和 NO_2 , 以及气象因素, 而且还与矿物气溶胶的浓度有关。2002 年夏季铵盐的浓度较高, 且随着矿物气溶胶浓度的增加而增加, 表现出好的正相关性, 这是因为夏季 NH_3 和 NO_2 浓度较高, 相对湿度较高, 温度也较高, 且风速低有利于铵盐的形成。但是, 温度越高, 硝酸铵越易分解, 因此夏季铵盐的浓度低于冬季。2001 年冬季, 尽管大气中 NH_3 表现出较低的浓度^[156, 157], 但是铵盐的浓度仍然较高, 且随矿物气溶胶浓度的变化而变化, 这是因为有较高浓度的 SO_2 , NO_2 和矿物气溶胶, 再加上较低的温度, 有助于铵盐的形成。2002 年沙尘暴期间, 由于它的前体物 NH_3 , SO_2 和 NO_2 浓度最低, 再加上非常不利的气象条件, 最强的风速, 最低的相对湿度, 使得铵盐不易形成, 故铵盐的浓度与其它季节相比是最低的, 且在 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别为 1.6 和 $1.5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。此外, 在沙尘暴期间, $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐的浓度占 TSP 中铵盐浓度的 95%, 说明该期间铵盐主要存在于细粒子中。与

硝酸盐非常类似, 铵盐在沙尘暴期间明显地随矿物气溶胶浓度的增加而减少, 沙尘暴高峰过后, 铵盐又随着矿物气溶胶浓度的减少而减少, 说明铵盐主要来自于当地污染源。

3.3 结论

(1) 矿物气溶胶是北京大气颗粒物中最重要的成分之一, 占 TSP 的 32-67%, $PM_{2.5}$ 的 10-70%, 表现出强烈的季节变化。在沙尘暴期间, 矿物气溶胶在 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中分别高达 74% 和 90%。

(2) 矿物气溶胶外来源的贡献量冬季和春季远高于夏季和秋季。在春季 TSP 中达 62% (38-86%), $PM_{2.5}$ 中达 76% (59-93%); 在冬季 TSP 中占 69% (52-83%), $PM_{2.5}$ 中占 45% (7-79%)。相比之下, 在夏季和秋季, 仅占到 ~20%。然而, 在沙尘暴期间竟高达 97%, 成为北京大气颗粒物的最重要的来源。

(3) 硫酸盐气溶胶主要存在于细粒子 $PM_{2.5}$ 中, 且相当一部分来自长距离传输途中, SO_2 在矿物气溶胶表面发生反应形成的硫酸盐。矿物气溶胶在适宜的气象条件下, 对硫酸盐的形成有正向影响。

(4) 硝酸盐相当一部分存在于粗颗粒 TSP 中, 且主要来自当地污染源。矿物气溶胶在适宜的气象条件下, 对 NO_2 在大气中发生均相氧化反应生成 HNO_3 , 随后又在矿物气溶胶表面发生中和反应生成硝酸盐有重要的影响。硝酸盐的浓度随矿物气溶胶浓度的增加而增加。

(5) 铵盐主要存在于细粒子 $PM_{2.5}$ 中, 且主要来自当地污染源。矿物气溶胶与铵盐之间存在着正相关性, 且对铵盐的形成有正向影响。

本章图表清单

表 3-1 不同季节北京气溶胶中矿物气溶胶的浓度和含量(括号内为标准偏差)

表 3-2 北京不同季节矿物气溶胶外来源的相对贡献量 (%)

表 3-3 北京不同季节 TSP 和 PM_{2.5} 中硫酸盐、硝酸盐和铵盐的平均浓度 (μgm^{-3}) (括号内为标准偏差)

图 3-1 TSP 和 PM_{2.5} 中矿物气溶胶浓度的季节变化

图 3-2 TSP 和 PM_{2.5} 中矿物气溶胶浓度与硫酸盐气溶胶浓度的季节变化

图 3-3 2002 年沙尘暴期间北京 TSP 中矿物气溶胶与硫酸盐之间的相关性

图 3-4 北京地区大气中 SO₂ 和 NO₂ 浓度随时间的季节变化

图 3-5 北京地区相对湿度和风速随时间的变化

图 3-6 北京地区气温随时间的变化

图 3-7 TSP 和 PM_{2.5} 中矿物气溶胶浓度与硝酸盐气溶胶浓度的季节变化

图 3-8 TSP 和 PM_{2.5} 中矿物气溶胶浓度与铵盐气溶胶浓度的季节变化

表 3-1 不同季节北京气溶胶中矿物气溶胶的浓度和含量(括号内为标准偏差)

Table 3-1 The average concentrations and percentages of mineral aerosols in different seasons at Beijing (Standard deviation in brackets)

年份	季节	PM _{2.5}				TSP			
		气溶胶质量浓度(μgm^{-3})	矿物气溶胶浓度(μgm^{-3})	矿物气溶胶含量(%)	样品数	气溶胶质量浓度(μgm^{-3})	矿物气溶胶浓度(μgm^{-3})	矿物气溶胶含量(%)	样品数
2001	冬季	198.0(124.1)	39.3(25.8)	21.6(14.2)	23	474.6(280.6)	142.8(64.5)	31.8(8.9)	37
	春季	212.6(285.6)	158.5(224.7)	69.6(25.8)	23	1410.1(2391.5)	1037.7(1901.1)	67.0(13.7)	28
2002	沙尘暴	535.9(514.5)	442.3(360.8)	89.9(10.5)	5	2272.4(3045.0)	1717.2(2425.0)	73.9(12.1)	15
	夏季	79.6(49.6)	7.0(3.4)	15.8(18.0)	62	224.6(119.1)	73.6(46.2)	34.0(15.9)	24
2003	春季	111.6(92.4)	12.1(10.8)	17.0(16.5)	22	362.4(240.3)	162.3(82.2)	53.8(23.6)	26
	秋季	107.3(45.6)	6.8(3.0)	6.8(2.4)	20	238.2(89.5)	76.1(27.7)	32.6(5.1)	20

表 3-2 北京不同季节矿物气溶胶外来源的相对贡献量(%)

Table 3-2 The contributions (%) of sources from out of the city at Beijing in different seasons

年份	季节	TSP		PM _{2.5}	
		贡献量 %	范围	贡献量 %	范围
2001	冬季	69	51.7-82.8	—	—
	春季	62.1	37.9-86.2	75.9	58.6-93.1
2002	沙尘暴	72.4	51.7-96.6	72.4	65.5-75.9
	夏季	31	13.8-41.4	24.1	0-48.3
2003	冬季	—	—	44.8	6.9-79.3
	春季	37.9	17.2-51.7	58.6	41.4-79.3
	秋季	10.3	3.5-20.7	17.2	10.3-37.9

表 3-3 北京不同季节 TSP 和 PM_{2.5} 中硫酸盐、硝酸盐和铵盐的平均浓度(μgm^{-3}) (括号内为标准偏差)Table 3-3 The average concentrations (μgm^{-3}) of sulfates, nitrate and ammonium in PM_{2.5} and TSP in different seasons at Beijing (Standard deviation in brackets)

季节	PM _{2.5}			TSP		
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
春季	14.67(14.71)	9.60(8.94)	5.30(5.28)	17.14(17.68)	14.14(17.18)	5.53(5.70)
沙尘暴	8.05(7.65)	1.43(1.21)	1.51(0.98)	15.24(21.79)	1.50(1.29)	1.59(1.44)
夏季	22.20(18.82)	15.39(10.40)	7.57(4.53)	30.27(22.94)	26.04(15.02)	17.09(11.23)
秋季	12.36(11.18)	11.38(9.46)	6.56(5.13)	20.42(16.51)	21.24(15.81)	9.14(6.71)
冬季	30.30(24.74)	17.01(15.01)	12.84(10.40)	45.30(53.85)	29.91(32.26)	22.89(22.28)

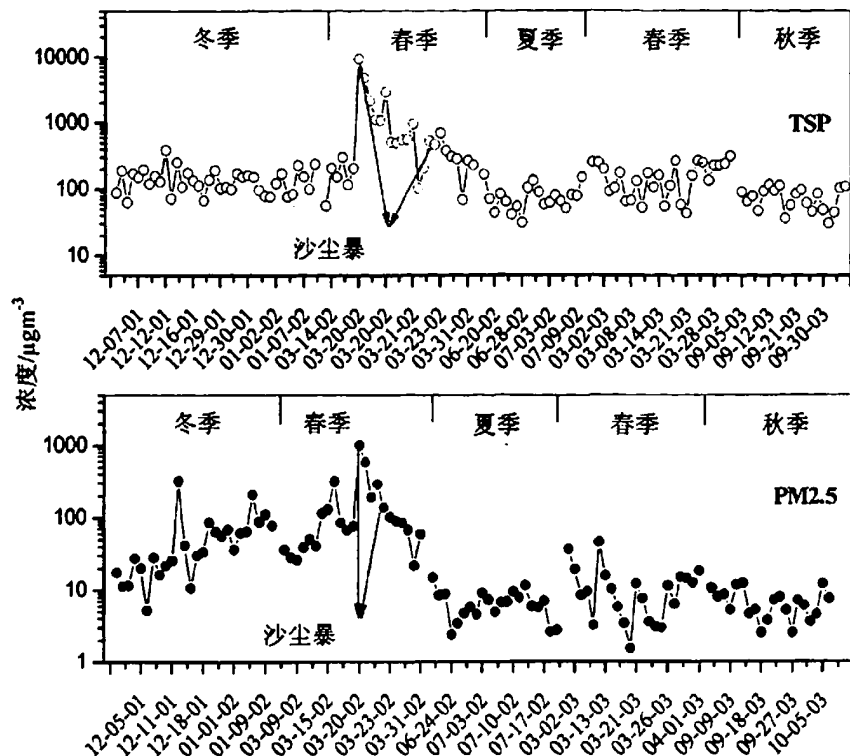


图 3-1 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度的季节变化

Fig.3-1. Seasonal variations of mineral aerosols in TSP and $\text{PM}_{2.5}$ at Beijing

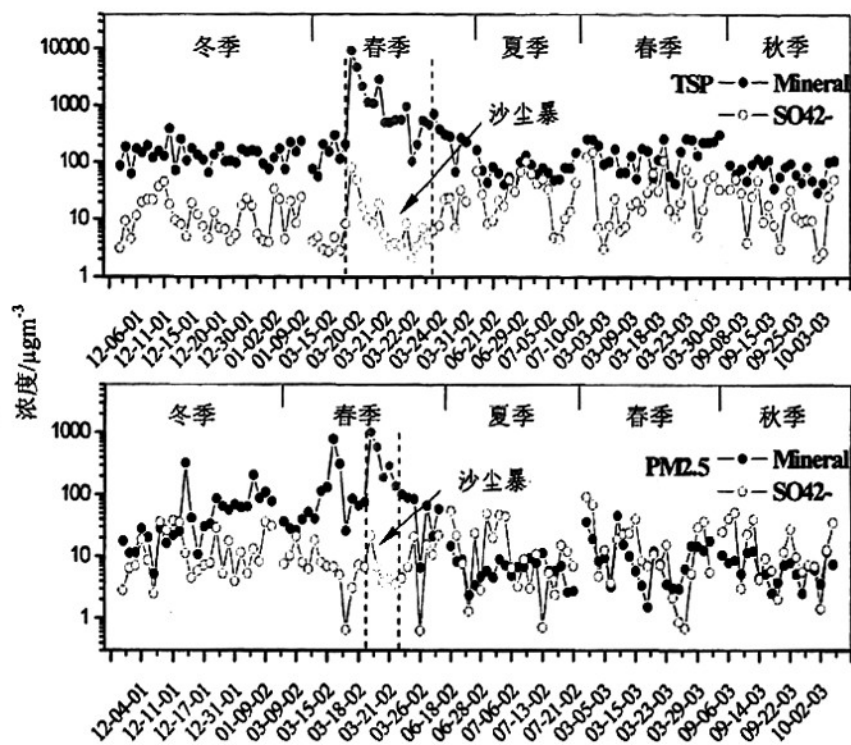


图 3-2 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度与硫酸盐气溶胶浓度的季节变化
Fig.3-2 Seasonal variations of concentrations of mineral aerosol and sulfate in TSP and $PM_{2.5}$ at Beijing

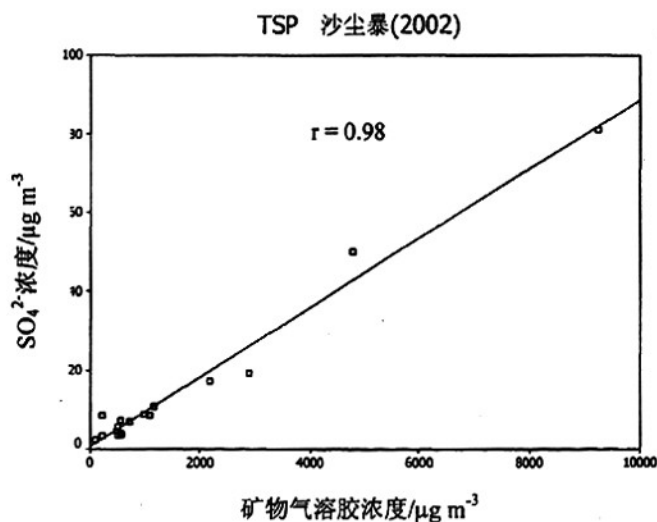


图 3-3 2002 年沙尘暴期间北京 TSP 中矿物气溶胶与硫酸盐之间的相关性
Fig.3-3 Correlation between mineral aerosol and sulfate in TSP during the dust storm episode of spring of 2002 in Beijing

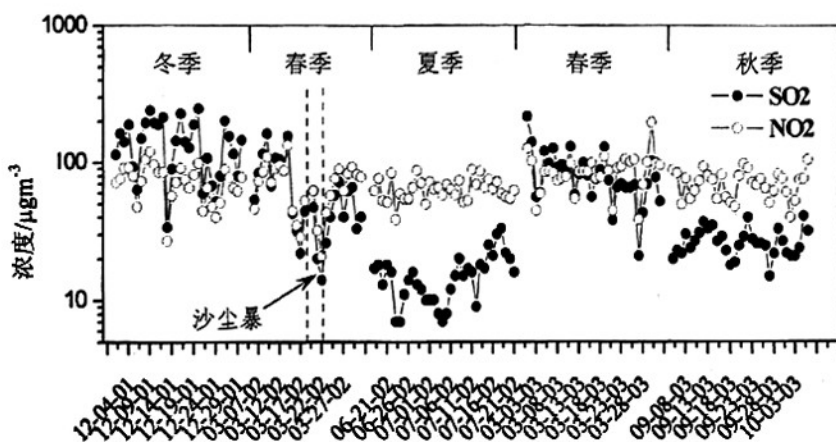


图 3-4 北京地区大气中 SO_2 和 NO_2 浓度随时间的季节变化
 Fig.3-4 Seasonal variations of concentrations of atmospheric SO_2 and NO_2 in Beijing

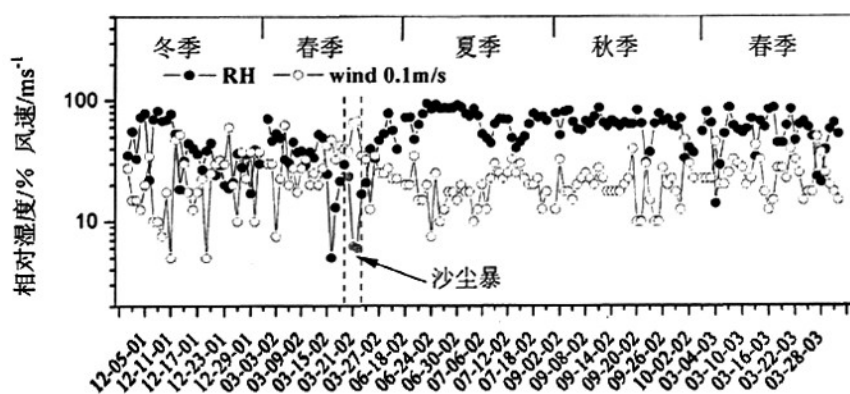


图 3-5 北京地区相对湿度和风速随时间的变化
 Fig.3-5 Temporal variations of relative humidity and wind speed in Beijing

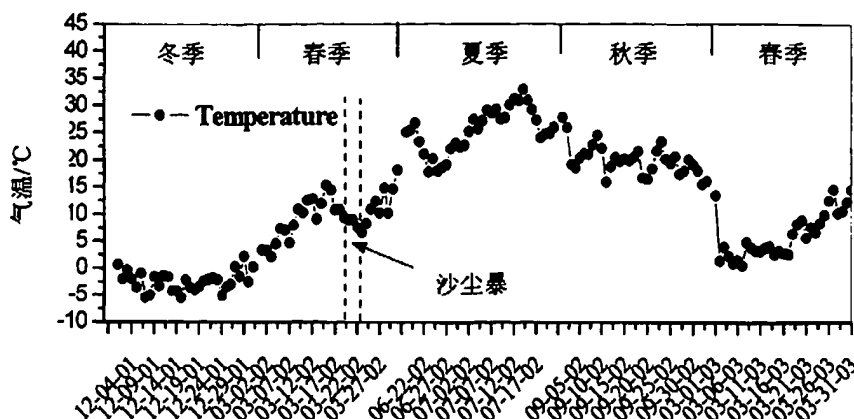


图 3-6 北京地区气温随时间的变化

Fig.3-6 Temporal variations of atmospheric temperatures in Beijing

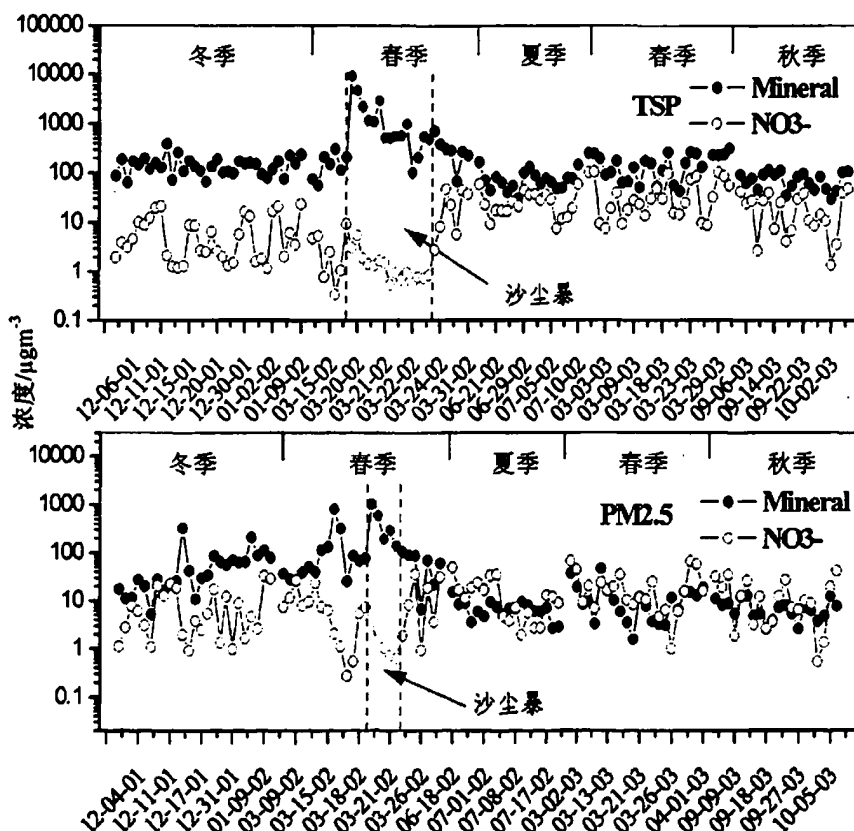


图 3-7 TSP 和 PM_{2.5} 中矿物气溶胶浓度与硝酸盐气溶胶浓度的季节变化

Fig.3-7 Seasonal variations of concentrations of mineral aerosol and nitrate in TSP and PM_{2.5} from 2001 to 2003 in Beijing

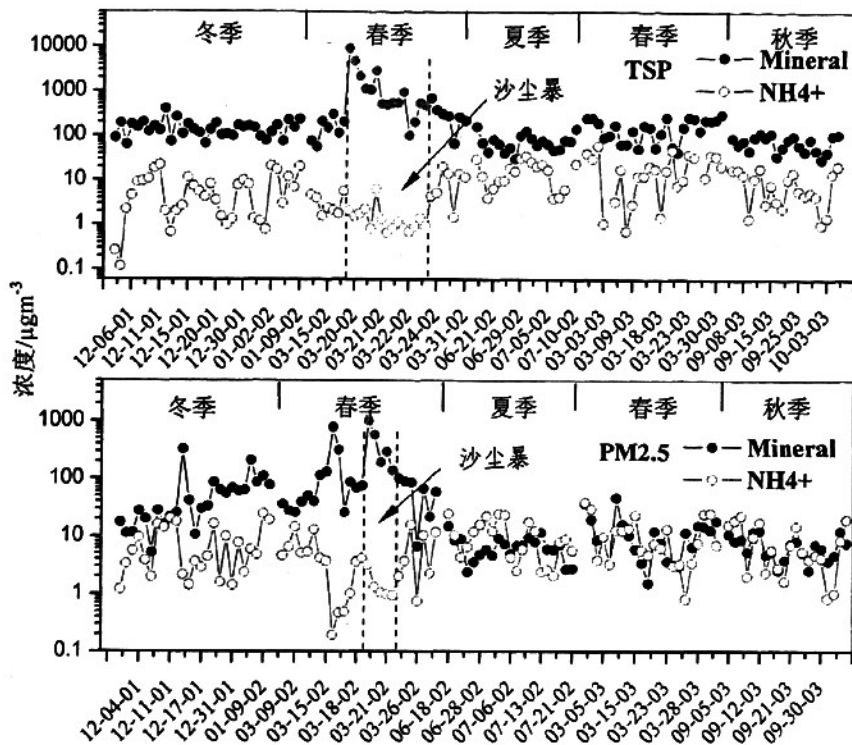


图 3-8 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度与铵盐气溶胶浓度的季节变化
 Fig.3-8 Seasonal variations of concentrations of mineral aerosol and ammonium
 in TSP and $PM_{2.5}$ in Beijing

第四章 北京地面扬尘的理化特性及其对大气颗粒物污染的影响

近年来,我国快速城市化和机动车化导致大量污染物集中释放到大气中。燃煤、机动车尾气和扬尘的排放,使 SO_2 、氮氧化物 (NO_x)、矿物气溶胶和有机物等多种污染物同时存在,并发生复杂的相互作用进而转化成危害更大的主要存在于细颗粒物中的二次污染物,致使我国大气污染极其严重和复杂。北京是中国的首都,也是世界政治经济文化交流的窗口。近二十年来,由于能源消耗和汽车保有量的迅速增长,再加上全年,特别是春季外来尘的入侵,北京正面临着十分严重的大气环境污染问题。例如,灰霾天气经常在北京的冬季和春季出现^[158,159]。灰霾严重地影响着大气的能见度,人类的健康,农作物的生长,甚至全球的气候变化^[160~163]。灰霾主要是由于工业、交通和建筑活动排放到大气中的颗粒物过多造成的^[164]。

地面扬尘通常是指由于自然风力或人为活动,如交通活动、建筑活动等,使地面土壤扬起并进入大气中的尘,是大气颗粒物污染的重要来源之一,因而,越来越受到人们的关注。

Masataka 等^[165]研究了中国沙尘源区表层土壤的化学组分; Li 等^[166]研究了香港市区街道尘的重金属污染; 刘昌岭等^[167]报道了中国不同源区黄土和沙尘的理化特性; Cen 等^[168]研究了北京市街道沉积物的化学组分。姬亚芹等^[169]研究了天津市土壤风沙尘元素的分布特征和来源; Zhao^[170]等研究了我国北方 6 个城市地面扬尘的特性。本研究采集分析了北京不同区域的地面扬尘样品,以及典型区(工业区、交通区和生活区) TSP 和 PM_{10} 气溶胶样品,深入细致地探讨了北京地面扬尘的理化特性、来源及其对大气颗粒物污染的影响,以期在北京地区控制和治理大气污染提供重要的科学依据。

4.1 采样和分析

2001-2003 年,分别在北京交通区(北京师范大学科技楼 12 层屋顶约 40m 高,位于北二环和三环之间)、工业区(首钢附近北辛安小学内一个平房顶约 4 m 高,位于西四环和西五环之间)和居民住宅区(怡海花园一座 12 层居民楼顶约 40m 高,位于西南四环内),

采用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司合资生产的(TSP/PM₁₀)-2 型颗粒物采样器和英国 Whatman 公司生产的 Whatman41 纤维素滤膜,采集大气中的 TSP 和 PM₁₀ 气溶胶样品。样品采集完后立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封。所有滤膜采样前和采样后均在恒温温室(20±5 °C)、恒湿(40±2 %) 48 h,然后用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平称量,随后放入冰箱保存,待测。所有工作步骤均严格进行质量控制,确保样品不受任何污染。

2003 年 8 月下旬,分别在北京市中心前门、二环、三环、四环以及工业区、建筑区、生活区、加油站和昌平定陵等 53 个采样点,采集地面扬尘。采样点分布见图 4-1。同时还在沙尘暴的源头内蒙古多伦,甘肃民勤和沙尘暴途径之地河北丰宁等地采集土壤样品。采集后的地面扬尘和土壤样品自然风干,用微孔筛(200 目和 500 目,浙江省上虞市仪器分析厂生产)进行筛滤,分别得到粒径为 30-74μm 和 0-30μm 的样品,待测。

气溶胶样品、地面扬尘样品和土壤样品的元素分析和离子分析分别详见第二章 2.2.2 和 2.2.3。

4.2 结果与讨论

4.2.1 地面扬尘的元素特性

4.2.1.1 元素的含量

表 4-1 列出了北京地区地面扬尘(Re-suspended Road Dust) RRD₃₀ (粒径<30 μm) 和 RRD₃₀₋₇₄ (30 μm<粒径<74 μm) 中主要元素的平均浓度,为了比较还一并列出了相应的地壳平均丰度^[19]。在 RRD₃₀ 和 RRD₃₀₋₇₄ 中元素 Mg, Ti, Na, Fe 和 Mn 的平均浓度分别为 18854、4631、21832、41028、886 μg/g 和 11199、3183、22576、29683、556 μg/g,都接近于它们的地壳丰度。元素 Al 和 Sc 的浓度在 RRD₃₀ 和 RRD₃₀₋₇₄ 中分别为 44652、6.33 μg/g 和 39860、4.51 μg/g,都低于它们的地壳丰度。而 Ca、S、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 的浓度都远高于它们的地壳丰度。这些结果表明 Al、Mg、Ti、Sc、Na、Fe 和 Mn 主要来自地壳源,而 Ca、S、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 主要来自人为污染源,与汪安璞等^[171]的研究结果相一致。

表 4-1 还显示了 RRD₃₀ 和 RRD₃₀₋₇₄ 中主要元素的平均浓度以及在 RRD₃₀/RRD₃₀₋₇₄ 中它们的相应比值。Al 和 Na 在 RRD₃₀ 中的浓度非常接近于 RRD₃₀₋₇₄, Sc、Fe、Co、Ni

和 Pb 在 RRD_{30} 中的浓度略高于 RRD_{30-74} , Mg、Mn、Ca、Cu、Zn、S 和 Cd 在 RRD_{30} 中的浓度较高于 RRD_{30-74} , 表明地面扬尘中小粒径的元素浓度不同程度地高于大粒径的元素浓度。

4.2.1.2 元素的空间变化

表 4-1 也列出了北京地区地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中主要元素的标准偏差。在 RRD_{30} 中 Ti、Al、Sc、Na、Mg、Co 和 Ca 的相对标准偏差依次为 22.4%、25.1%、26.4%、29.4%、31.3%、35.7% 和 37.2%，这些元素的空间分布较集中且接近平均值。Pb、Zn、S、Cu 和 Fe 的相对标准偏差分别为 47.7%、52.7%、59.1%、61.1% 和 67.5%，它们的空间分布偏离平均值的程度稍大。Cd 和 Mn 的分别为 91.5% 和 118.2%，这 2 个元素的空间分布偏离平均值的程度较大。在 RRD_{30-74} 中，相关元素标准偏差的变化情况与 RRD_{30} 中的相似。

图 4-2 和 4-3 显示了一些主要元素 Ca、S、Fe、Mn、Cu、Zn、Ni 和 Pb 的空间分布。Ca 在三环（当时有较多的建筑活动）和建筑工地显示出较高的浓度，S 在三环、建筑工地和国华热电厂也表现出较高的浓度，Fe 和 Mn 在国华热电厂和首钢浓度较高，Cu、Zn、Ni 和 Pb 在市区、汽车站和加油站以及工业区都表现出较高的浓度。由此可见，建筑活动、煤燃烧、工业排放、机动车排放等对地面扬尘有较大影响。

4.2.2 地面扬尘的离子特性

4.2.2.1 离子的含量

表 4-2 列出了北京地区地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的平均浓度，其中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度最高，分别为 3274、1821 $\mu g/g$ 和 2629、1207 $\mu g/g$ ； Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 CH_3COO^- 浓度较高，分别为 360、275、221、219、128 $\mu g/g$ 和 259.47、186.71、154.83、163.92、92.91 $\mu g/g$ ；而 $C_2O_4^{2-}$ 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 NO_2^- 、 $HCOO^-$ 和 NH_4^+ 浓度较低， PO_4^{3-} 浓度最低。这些结果说明北京地区地面扬尘中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 K^+ 和 Na^+ 是主要离子。表 4-2 还列出了 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中一些离子的平均浓度以及它们在 RRD_{30}/RRD_{30-74} 中的相应比值，其中 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 和 NO_2^- 的浓度在 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中非常相近， SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 F^- 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 K^+ 和 Na^+ 在 RRD_{30} 中的浓度都略高于 RRD_{30-74} 。这些结果表明地面扬尘中小粒径的离子浓度多数略高于大粒径的离子浓度。

4.2.2.2 离子的空间变化

图 4-4 显示了北京地区地面扬尘 RRD₃₀ 中一些主要离子的空间分布。 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的浓度在工业区、建筑工地和三环表现出较高的浓度, NO_3^- 在整个北京地区都表现出较高的浓度, K^+ 在二环、三环和建筑区表现出较高的浓度; Cl^- 和 Na^+ 在工业区的污水处理厂表现出较高的浓度。说明建筑活动、煤燃烧、生物质燃烧、工业排放、机动车排放等对地面扬尘有较大影响。

4.2.3 地面扬尘组分的来源分析

地面扬尘因其非常复杂而难于识别其组分来源^[172]。而因子分析法能很好地解释地面扬尘组分的来源。表 4-3 列出了北京地面扬尘 RRD₃₀ 中化学组分的因子分析结果, 解析出 7 个因子, 共解释了总变量的 84%。第 1 个因子中 Cu、Zn、Ni 和 Pb 有高的负载, 解释了总变量的 21%。这个因子显然与机动车排放、工业过程、涂料、机械磨损等复合源有关。来自道路汽车的尾气含有大量的 Cu、Zn 和 Ni^[173], 冶金过程排放出大量的 Cu、Zn 和 Ni^[174]。另外, 北京从 1997 年起就禁止使用含铅汽油, 所以机动车尾气已不再是北京气溶胶中 Pb 的主要来源, 工业排放、外地传输便成为 Pb 的可能来源。第 2 个因子中 S、 SO_4^{2-} 、F 和 Ca 有高的负载, 解释了总变量的 19%。该因子明显与煤燃烧、建筑活动和二次气粒转化有关。第 3 个因子 Cl^- 和 Na^+ 显示出高的负载, 解释了总变量的 15%。由于 Cl^- 和 Na^+ 在废水处理厂附近的浓度高于其它采样点的浓度, 说明该因子可能与废水处理和化学工业排放有关。第 4 个因子中 Al、Ti、Sc 和 Co 表现出高的负载, 解释了总变量的 11%, 代表了本地土壤源。第 5 个因子中 Fe、Mn 和 Cd 具有高的负载, 解释了总变量的 7.6%。该因子显然与钢铁和冶金生产有关。第 6 个因子中 NO_3^- 和 K^+ 显示出高的负载, 解释了总变量的 4.9%, 显然与交通排放、 NO_x 的光化学反应和生物质燃烧有关。第 7 个因子中 V、Ca 和 Mg 有高的负载, 解释了总变量的 4.8%。由于 V 主要来自煤燃烧^[11], 所以该因子也主要与煤燃烧和建筑材料等有关。

以上结果表明: 北京地面扬尘除了来自地壳源的部分外, 还有来自人为污染源的部分。这是因为大气中的颗粒物通过干湿沉降进入地面, 影响了地面扬尘的组分含量。而地面扬尘通过交通活动、建筑活动和自然风力等又进入大气, 对大气环境产生重大影响。

4.2.4 地面扬尘对矿物气溶胶的贡献

矿物气溶胶就是来自地壳源的气溶胶,是北京地区大气颗粒物的重要组成部分之一,既有本地源也有外来源。本研究发展了一种新的元素示踪法用于估算矿物气溶胶本地源与外来源的相对贡献量。本研究发现气溶胶中元素比值 Mg/Al 是区分北京地区矿物气溶胶本地源与外来源有效的元素示踪体系。在北京地区元素 Mg 和 Al 都是地壳源元素,相对于其它地壳元素分布更为均匀。 Mg/Al 比值变化范围为 0.28~0.61, 仅在 1~2 倍间,且所有数值均明显高于内蒙黄土和沙土 ($Mg/Al = 0.14$), T -Test 统计检验, $p = 0.000 < 0.05$, 说明 95%置信区内北京地区地面扬尘与外来源土壤中 Mg/Al 有显著差异,因此北京地区各地所采集的地面扬尘 Mg/Al 的平均值(0.45)可作为本地源代表。此外,来自北、西北或西方向的沙尘是北京外来矿物气溶胶的重要源和途径,因而,来自这些方向的沙尘、土壤中 Mg/Al 的平均值(0.16)可作为北京地区矿物气溶胶外来源的代表^[129, 130]。

本研究假设源区矿物气溶胶在长距离传输中,其成分保持不变,且北京地区矿物气溶胶本地源与外来源的百分含量分别设为 m 、 n , 则有:

$$(Mg/Al)_{\text{气溶胶}} = m \times (Mg/Al)_{\text{本地}} + n \times (Mg/Al)_{\text{外来源}} \quad (1)$$

$$m + n = 1 \quad (2)$$

式中, $(Mg/Al)_{\text{气溶胶}}$ 是矿物气溶胶中 Mg/Al 的比值; $(Mg/Al)_{\text{本地}}$ 和 $(Mg/Al)_{\text{外来源}}$ 分别是矿物气溶胶本地源与外来源中 Mg/Al 的比值。

估算结果见表 4-4。从中可见,2002 年春季,北京矿物气溶胶中,本地源约占 30%,2002 年夏季约占 70%,2003 年秋季约占 80%,2002 年冬季约占 20%,2002 年沙尘暴期间约占 28%。这些结果表明,地面扬尘是北京地区矿物气溶胶本地源的重要贡献者,且夏季和秋季高于冬季和春季。

4.2.5 地面扬尘对污染气溶胶的贡献

随着机动车化和都市化的快速发展,严重的交通活动和建筑活动使地面扬尘成为北京大气环境中污染气溶胶的重要来源之一。为了估算地面扬尘 RRD_{30} 中污染元素的污染水平,本研究建立了如下方法:假设地面扬尘中元素 X 是由地壳源和污染源两部分组成的,则有:

$$X_{\text{地面扬尘}} = X_{\text{地壳}} + X_{\text{污染}} \quad (3)$$

$$X_{\text{地壳}} = Al_{\text{地面扬尘}} (X/Al)_{\text{地壳}} \quad (4)$$

式中, Al 是地壳源的参考元素。地面扬尘 RRD_{30} 中元素 X 的污染程度为:

$$X_{\text{污染}}(\%) = (1 - X_{\text{地壳}} / X_{\text{地面扬尘}}) \times 100\% \quad (5)$$

估算结果见表 4-5。地面扬尘 RRD_{30} 中约 87% 的 S 和 76% 的 Ca 来自污染源, 说明煤燃烧、油燃烧和建筑活动对地面扬尘的影响是严重的。此外, 约 75% 的 Cu、80% 的 Zn、82% 的 Ni 以及 90% 的 Pb 来自污染源, 说明交通排放是地面扬尘 RRD_{30} 的重要污染源之一。值得注意的是北京自禁用含铅汽油以来, Pb 污染仍高达约 90%, 表明除了交通排放以外, 还有其它人为排放是 Pb 的重要来源。Fe、Mn 和 Cd 的污染程度分别是 45%、51% 和 94%, 说明工业排放污染仍较严重。

接下来, 本研究又进一步估算了地面扬尘中主要污染元素在不同季节对大气可吸入颗粒物 PM_{10} 的平均贡献量。在 4.2.1.1 节中已表明地面扬尘中小粒径的元素浓度不同程度高于大粒径的元素浓度。Watson 和 Chow 等^[175,176]认为可以用粒径为 $10\mu\text{m}$ 的土壤风沙扬尘成分谱代替同一采样点的 $2.5\mu\text{m}$ 的土壤风沙扬尘成分谱。为此, 这里假设地面扬尘 RRD_{30} 的成分谱可以代替 RRD_{10} 的成分谱, 则有:

$$C_{\text{元素}} = C_{\text{矿物气溶胶}} \times P_{\text{地面扬尘}} \times C_{\text{地面扬尘元素}} \quad (6)$$

式中, $C_{\text{元素}}$ 代表地面扬尘 RRD_{30} 中元素对 PM_{10} 的贡献量($\mu\text{g}/\text{m}^3$); $C_{\text{矿物气溶胶}}$ 代表 PM_{10} 中矿物气溶胶的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$), 且 $C_{\text{矿物气溶胶}} = 1.89c_{\text{Al}} + 2.14c_{\text{Si}} + 1.4c_{\text{Ca}} + 1.43c_{\text{Fe}} + 1.66c_{\text{Mg}} + 1.67c_{\text{Ti}}$, 其中 $c_{\text{Si}} = 3.9c_{\text{Al}}$; $P_{\text{地面扬尘}}$ 代表地面扬尘 RRD_{30} 对 PM_{10} 中矿物气溶胶的贡献(%); $C_{\text{地面扬尘元素}}$ 代表地面扬尘中元素的浓度($\mu\text{g}/\text{g}$)。为了证实式(6)的正确性, 笔者对该式进行了量纲分析, 即该式左边量纲为 $M \times N^{-3}$, 右边为 $M \times N^{-3} \times M \times M^{-1} = M \times N^{-3}$, 左右量纲一致, 说明式(6)成立。

估算结果见表 4-6。地面扬尘中 Ca 在 2002 年冬季、春季、沙尘暴期间和夏季对 PM_{10} 的贡献量分别为 2.24、5.40、9.57 和 $3.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Ca 的 20%~45%; 同理, S 的贡献量分别为 0.05、0.13、0.23 和 $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 S 的 5%~18%; Cu 的贡献量分别为 0.002、0.005、0.009、和 $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Cu 的 4%~50%; Zn 的贡献量分别为 0.008、0.019、0.033 和 $0.013 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Zn 的 2%~46%; Ni 的贡献量分别为 0.003、0.007、0.012 和 $0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Ni 的 4%~52%; Pb 的贡献量分别为 0.005、0.011、0.020 和 $0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Pb 的 5%~20%, Fe 对 PM_{10} 的贡献量分别为 1.18、2.84、5.04 和 $1.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Fe 的 30%~60%; Mn 的贡献量分别为 0.03、0.06、0.11 和 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Mn 的 20%~40%; Cd 的贡献量分别为 0.0001、0.0002、0.0003 和 $0.0001 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 中 Cd 的 2%~25%。这些结果充分说明地面扬尘是北京大气颗粒物污

染的重要来源之一。

4.3 结论

北京地面扬尘中 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb 和 Cd 是主要污染元素。 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 是主要离子。Al、Ti、Sc、Co 和 Mg 主要来源于地壳源，Cu、Zn、Ni 和 Pb 主要来源于交通排放和煤燃烧，Fe、Mn 和 Cd 主要来源于工业排放、煤燃烧和油燃烧。 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于建筑活动、建筑材料和二次气粒转化， Cl^- 和 Na^+ 主要来源于工业废水处理和化学工业排放， NO_3^- 和 K^+ 主要来源于机动车排放、 NO_x 的光化学反应和生物质燃烧。北京地区矿物气溶胶的本地源，即地面扬尘，在不同季节的贡献量分别为 2002 年春季约 30%，2002 年夏季约 70%，2003 年秋季约 80%，2002 年冬季约 20%。地面扬尘中一些主要元素 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb、Fe、Mn 和 Cd 的污染水平分别达 76%、87%、75%、80%、82%、90%、45%、51%和 94%，它们对 PM_{10} 中相应元素的贡献率分别为 20%~45%、5%~18%、4%~50%、2%~46%、4%~52%、5%~20%、30%~60%、20%~40%和 2%~25%。来自交通活动和建筑活动的地面扬尘是北京大气颗粒物污染的重要来源之一。

本章图表清单

表 4-1 北京地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中主要元素的平均浓度以及它们的 RRD_{30}/RRD_{30-74} 比值

表 4-2 地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中主要离子的平均浓度以及它们的 RRD_{30}/RRD_{30-74} 比值

表 4-3 北京市地面扬尘 RRD_{30} 中化学组分的因子分析结果

表 4-4 北京不同季节中的 Mg/Al 和本地源的贡献量

表 4-5 地面扬尘 RRD_{30} 中一些主要元素的相关浓度和污染程度¹⁾

表 4-6 地面扬尘 RRD_{30} 中一些主要元素对 PM_{10} 的平均贡献量/ $\mu g \cdot m^{-3}$

图 4-1 北京地区地面扬尘采样点分布

图 4-2 北京市地面扬尘(RRD_{30} : 粒径 $<30\mu m$ 的地面扬尘; RRD_{30-74} : $30\mu m <$ 粒径 $<74\mu m$ 的地面扬尘; 1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车站和加油站; 5. 工业区; 6. 近郊区)中主要元素的空间分布

图 4-3 北京市地面扬尘(RRD_{30} : 粒径 $<30\mu m$ 的地面扬尘; RRD_{30-74} : $30\mu m <$ 粒径 $<74\mu m$ 的地面扬尘; 1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车站和加油站; 5. 工业区; 6. 近郊区)中主要元素的空间分布

图 4-4 北京市地面扬尘(RRD_{30} : 粒径 $<30\mu m$ 的地面扬尘; RRD_{30-74} : $30\mu m <$ 粒径 $<74\mu m$ 的地面扬尘; 1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车站和加油站; 5. 工业区; 6. 近郊区)中主要离子的空间分布

表 4-1 北京地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中主要元素的平均浓度以及它们的 RRD_{30}/RRD_{30-74} 比值

Table 4-1 Average concentrations of main elements in RRD_{30} and RRD_{30-74} and their ratios of RRD_{30}/RRD_{30-74} in re-suspended road dust soil in Beijing

元素	地壳丰度 ^[147] / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	RRD_{30} / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	RRD_{30-74} / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	RRD_{30}/RRD_{30-74}
Al	80400	44652±11213	39860±11904	1.1
Sc	11	6.3±1.7	4.5±1.7	1.4
Na	28900	21832±6413	22576±6945	1.0
Fe	35000	41028±27684	29683±24832	1.4
Mg	13300	18854±5907	11199±4368	1.7
Mn	600	886±1047	556±400	1.6
Ti	3000	4631±1037	3183±962	1.5
Co	10	21±7.6	16±8.9	1.4
Ca	30000	77992±29008	52361±26320	1.5
Cu	25	75±46	43±29	1.8
Zn	71	271±143	167±97	1.6
Ni	20	99±130	72±92	1.4
S	339	1880±1110	1254±1161	1.5
Pb	20	163±78	126±68	1.3
Cd	0.098	2.5±2.3	1.7±1.5	1.5

表 4-2 地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中主要离子的平均浓度以及它们的 RRD_{30}/RRD_{30-74} 比值

Table 4-2 Average concentrations of main ions in RRD_{30} and RRD_{30-74} and their ratios of RRD_{30}/RRD_{30-74} in re-suspended road dust soil in Beijing

离子	$RRD_{30}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$RRD_{30-74}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	RRD_{30}/RRD_{30-74}
Ca^{2+}	3274±3777	2629±3679	1.2
SO_4^{2-}	1821±1666	1207±1604	1.5
Cl^-	360±215	260±180	1.4
K^+	275±162	187±106	1.5
Na^+	221±151	155±108	1.4
NO_3^-	219±128	164±131	1.3
CH_3COO^-	128±136	93±99	1.4
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	80±53	54±27	1.5
Mg^{2+}	73±47	64±41	1.1
F^-	60±64	42±49	1.4
NO_2^-	48±74	43±74	1.1
HCOO^-	20±17	14±11	1.4
NH_4^+	17±16	11±10	1.5
PO_4^{3-}	7.0±11.0	2.5±5.7	2.8

表 4-3 北京市地面扬尘 RRD₃₀ 中化学组分的因子分析结果Table 4-3 Varimax rotated factor Loadings for the complete data set with diameter smaller than 30 μ m

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6	因子 7	共同度
NO ₃ ⁻	-0.01	-0.11	0.06	-0.05	0.02	0.92	-0.01	0.57
SO ₄ ²⁻	-0.09	0.85	-0.04	0.36	-0.12	0.02	-0.22	0.97
Cl ⁻	0.02	-0.07	0.93	0.04	-0.10	0.03	-0.01	0.85
F ⁻	-0.10	0.88	0.10	-0.05	0.04	-0.06	0.06	0.76
Na ⁺	-0.06	0.34	0.84	-0.06	-0.16	0.23	0.12	0.91
K ⁺	0.07	0.36	0.35	-0.15	-0.13	0.58	0.25	0.82
S	-0.03	0.92	-0.02	0.15	0.07	0.00	-0.16	0.95
Zn	0.80	-0.12	0.09	-0.01	0.39	0.20	0.09	0.85
Pb	0.72	-0.03	0.15	0.40	0.43	0.04	0.05	0.88
Ni	0.87	-0.03	-0.13	-0.05	-0.08	-0.16	0.03	0.76
Co	0.17	0.28	0.01	0.73	0.20	-0.25	-0.14	0.84
Cd	0.15	-0.21	-0.02	-0.10	0.82	0.03	-0.07	0.80
Fe	0.14	0.10	-0.11	0.19	0.93	-0.02	-0.03	0.96
Mn	0.05	0.12	-0.14	0.08	0.90	-0.07	0.00	0.94
Mg	0.49	-0.08	0.47	-0.08	0.01	0.00	0.57	0.87
V	0.04	-0.14	-0.02	0.20	-0.07	0.05	0.78	0.51
Ca	0.08	0.68	0.28	0.01	-0.03	0.09	0.58	0.88
Cu	0.94	-0.02	0.01	0.06	0.08	0.03	0.04	0.85
Ti	0.16	-0.21	0.07	0.83	0.03	0.06	0.22	0.84
Sc	-0.13	0.19	-0.08	0.92	0.06	-0.02	-0.01	0.96
Al	0.01	0.14	-0.04	0.88	-0.04	-0.04	0.12	0.94
特征值	4.41	3.98	3.31	2.33	1.59	1.03	1.01	
占方差的百分数/%	21.01	18.95	15.77	11.11	7.59	4.92	4.83	
累加百分数/%	21.01	39.96	55.72	66.83	74.42	79.34	84.17	

注：黑体显示因子荷载>0.5

表 4-4 北京不同季节中的 Mg/Al 和本地源的贡献量

Table 4-4 Ratios of Mg/Al as well as the contributions of sources from inside the city at Beijing in different seasons

年份	季节	Mg/Al				本地源贡献量/%			
		TSP		PM ₁₀		TSP		PM ₁₀	
2001	冬季	0.25	0.21~0.30	—	—	31	17.2~48.3	—	—
	春季	0.27	0.20~0.34	0.25	0.19~0.30	37.9	13.8~62.1	31.0	10.3~48.3
2002	沙尘暴	0.24	0.17~0.30	0.24	0.22~0.25	27.6	3.4~48.3	27.6	20.7~31.0
	夏季	0.36	0.33~0.41	0.38	0.30~0.50	69	58.6~86.2	75.9	48.3~100
	冬季	—	—	0.22	0.18~0.30	—	—	20.7	6.9~48.3
2003	春季	0.34	0.30~0.40	0.3	0.26~0.33	62.1	48.3~82.8	48.3	34.5~58.6
	秋季	0.42	0.39~0.44	—	—	89.7	79.3~96.5	—	—

表 4-5 地面扬尘 RRD₃₀ 中一些主要元素的相关浓度和污染程度¹⁾

Table 4-5 Related concentrations of some major pollution species and their pollution levels in RRD₃₀ in Beijing,

元素	$c_{RRD}/\mu g \cdot g^{-1}$	$c_{地壳}/\mu g \cdot g^{-1}$	$c_{污染}/\mu g \cdot g^{-1}$	$c_{污染}/c_{RRD}/\%$
Ca	77992	16661	61331	76
S	1880	188	1692	87
Cu	75	14	61	75
Zn	271	39	231	80
Ni	99	11	88	82
Pb	163	11	152	90
Fe	41028	19438	21590	45
Mn	885	333	552	51
Cd	2.53	0.05	2.53	94

¹⁾ c_{RRD} : 污染元素的平均浓度; $c_{地壳}$: 污染元素的地壳平均浓度; $c_{污染}$: 污染元素的污染平均浓度($\mu g/g$); $c_{污染}/c_{RRD}$: 污染元素的污染程度

表 4-6 地面扬尘 RRD₃₀ 中一些主要元素对 PM₁₀ 的平均贡献量/ $\mu g \cdot m^{-3}$

Table 4-6 Average contributions of the main pollution elements in RRD₃₀ to PM₁₀ in Beijing / $\mu g \cdot m^{-3}$

项目	冬季	春季	沙尘暴	夏季
Ca	2.24	5.40	9.57	3.79
S	0.05	0.13	0.23	0.09
Cu	0.002	0.005	0.009	0.004
Zn	0.008	0.019	0.033	0.013
Ni	0.003	0.007	0.012	0.005
Pb	0.005	0.011	0.020	0.008
Fe	1.18	2.84	5.04	1.99
Mn	0.03	0.06	0.11	0.04
Cd	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001
矿物气溶胶 ¹⁾	143.4	231	438.3	69.4
RRD ₃₀ / % ²⁾	20	30	28	70

¹⁾ PM₁₀ 中矿物气溶胶的平均浓度

²⁾ 地面扬尘 RRD₃₀ 对 PM₁₀ 中矿物气溶胶的贡献

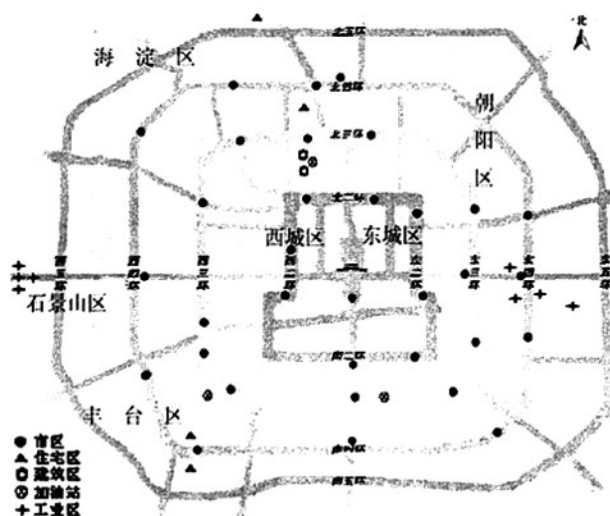


图 4-1 北京地区地面扬尘采样点分布
Fig. 4-1 Sampling locations in urban Beijing

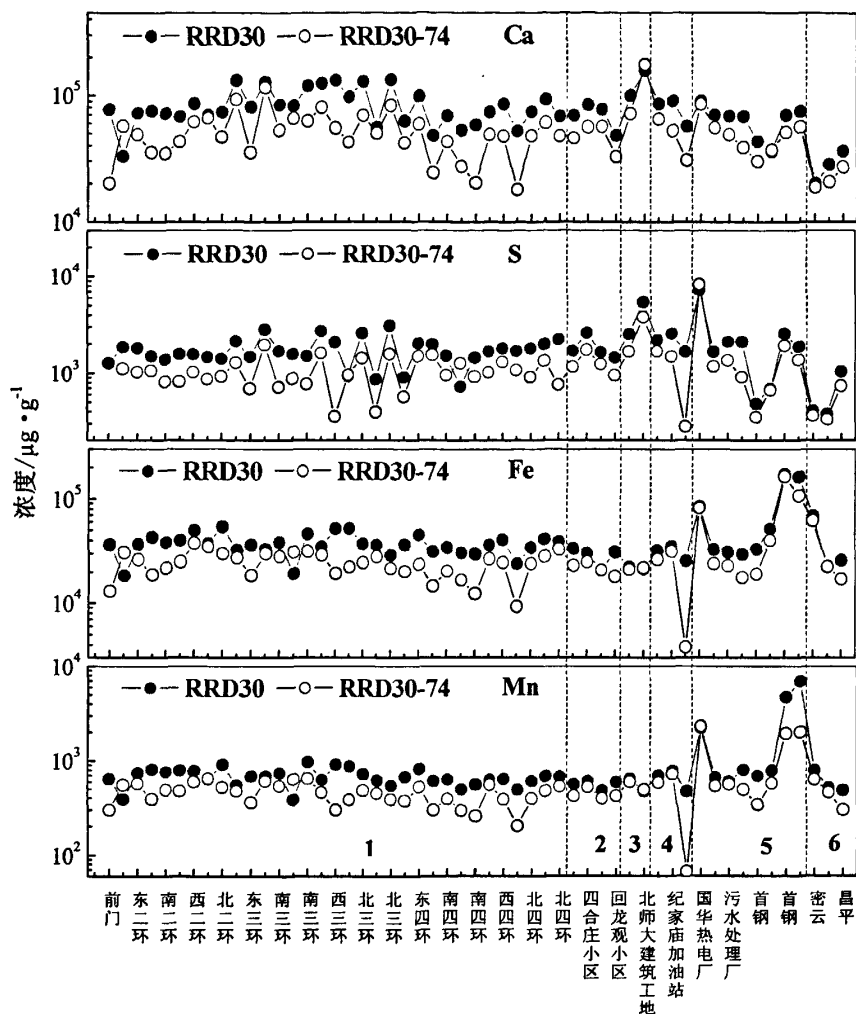


图 4-2 北京市地面扬尘(RRD30: 粒径 $<30\mu\text{m}$ 的地面扬尘; RRD30-74: $30\mu\text{m}<$ 粒径 $<74\mu\text{m}$ 的地面扬尘; 1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车和加油站; 5. 工业区; 6. 近郊区)中主要元素的空间分布

Fig.4-2 Spatial distributions of the major elements in those re-suspended road dust samples collected in Beijing

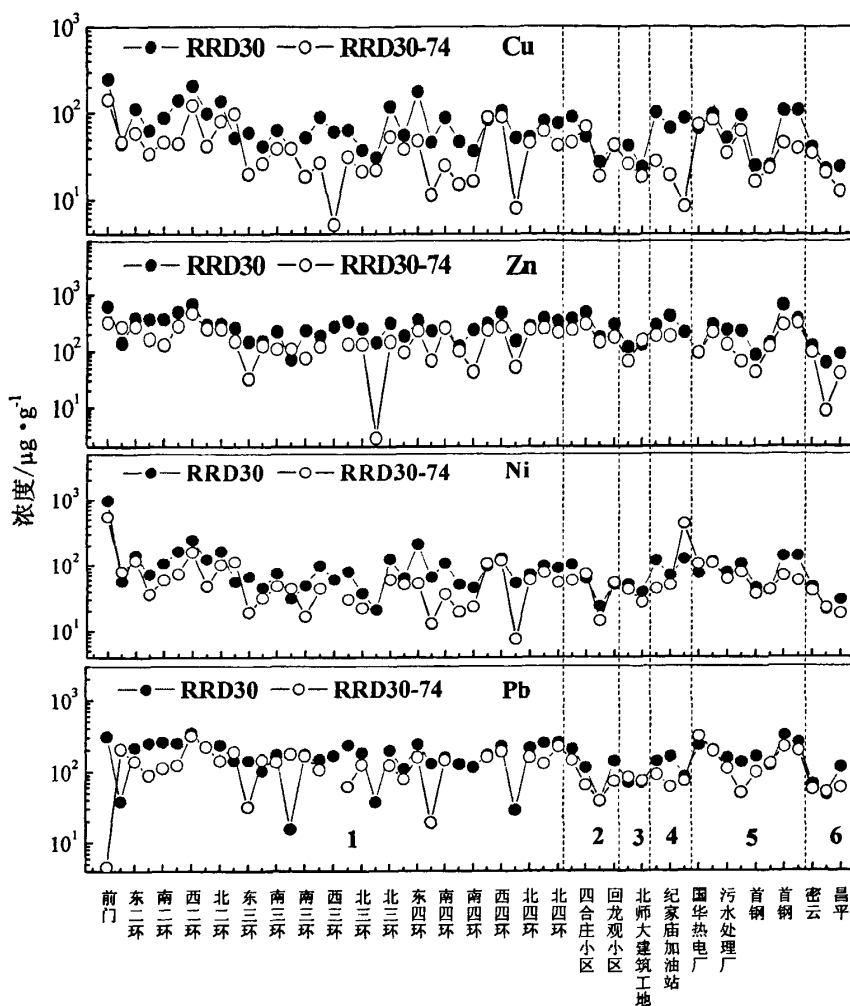


图 4-3 北京市地面扬尘(RRD30: 粒径 $< 30\mu\text{m}$ 的地面扬尘; RRD30-74: $30\mu\text{m}<$ 粒径 $< 74\mu\text{m}$ 的地面扬尘; 1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车站和加油站; 5. 工业区; 6. 近郊区)中主要元素的空间分布

Fig.4-3 Spatial distributions of the major elements in those re-suspended road dust samples collected in Beijing

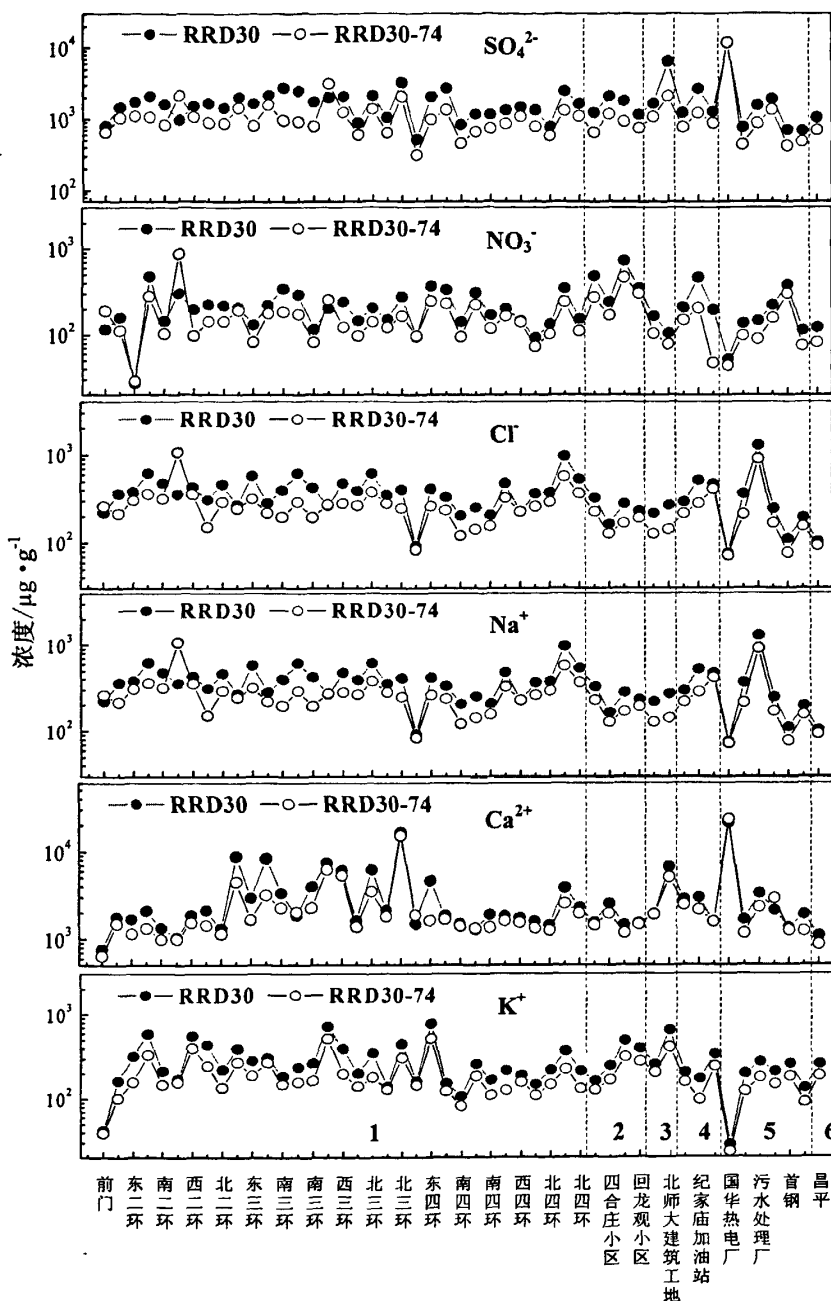


图 4-4 北京市地面扬尘(RRD30: 粒径 $<30\mu\text{m}$ 的地面扬尘; RRD30-74: $30\mu\text{m}<$ 粒径 $<74\mu\text{m}$ 的地面扬尘; 1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车站和加油站; 5. 工业区; 6. 近郊区)中主要离子的空间分布

Fig.4-4 Spatial distributions of the major ions in those re-suspended road dust samples collected in Beijing

第五章 中国北方和东部地区气溶胶的特性及其长距离传输机制

大气污染已成为发展中国家,如中国,面临的一个严重问题。在过去的十多年中,中国的大多数城市都已经受了不同程度的大气污染^[177]。由于快速的城市化和机动车化,再加上高能耗,我国的大气污染已经从传统的单一燃煤型转变为多种污染源,如工业排放、机动车排放、煤燃烧、地面扬尘等,共同存在的复合型污染。中国北方大多数城市还遭受了远距离传输的外来尘的侵袭。国家环保局 2005 年关于中国环境状况的报告中指出,2004 年调查的 342 个城市中,空气质量好的占 38.6%,轻微污染的占 41.2%,重污染的占 20.2%^[178],且重污染的城市几乎都是大城市。此外,由于交通活动、工业活动、建筑活动、煤燃烧和气粒转化,造成大气能见度非常低的灰霾经常会在中国的很多城市出现^[159,164]。近年来,灰霾因其对能见度、人体健康、农业、甚至全球气候的影响而越来越受到全世界的关注^[160-163,179]。

矿物沙尘气溶胶的长距离传输不仅改变了气溶胶的化学组成,而且还影响了全球的生物地球化学循环。Rahn 等人^[180]的研究指出,亚洲沙尘的长距离传输对北美极地区灰霾的形成有很大的影响。中国北方春季经常出现沙尘天气,中国干旱和半干旱沙尘源区每年向大气中排放沙尘约 800Tg,其中 30%沉降在源区,20%在中国内陆区域传输,50%则远距离传输到遥远的北太平洋地区^[137]。有研究指出,中国北部的沙尘已传输到了香港^[181]。Zhuang 等人^[20, 21]研究了北京 2000 年发生的沙尘暴,发现沙尘暴不仅携带了污染元素 As、Sb、Se、Pb 等,而且还携带了营养元素 Fe(II)传输到中国的东海、遥远的北太平洋,甚至美国,并对全球生物地球化学循环产生了重大的影响。Okada 等人^[145]发现,在日本采集的亚洲沙尘单颗粒物中混有水溶性(主要含 Ca 和 S)和非水溶性物质。Dentener 等人^[93]报道了 SO₂在富含钙的矿物气溶胶表面上发生的反应在下游干旱地区,特别是亚洲的那些干旱源区,起着非常重要的作用。Zhuang 等人^[23, 89]因在遥远的海洋气溶胶中检测出 Fe(II)而提出了海气交换中铁和硫之间的耦合反馈机制,并通过分析沙尘暴期间沙尘气溶胶中的 Fe(II)而进一步证实了这一假说。Sun 等人^[128], Yuan 等人^[152], 和 Wang 等人^[182]研究了 2002 年北京发生的有史以来特大的一次沙尘暴,指出沙尘暴期间,沙尘与污染气溶胶的混合是影响区域甚至全球环境变化的一个重要因素。迄今为止,多数研究都主要集中在某些城市,如北京^[20, 155],

青岛^[183,184], 香港^[181,185] 台湾^[186,187]等, 沙尘天气和非沙尘天气期间, 气溶胶特性的比较, 以及沙尘暴对当地环境的影响。很少关于长距离传输的气溶胶的特性及其发展的研究。本文研究了中国北部和东部地区五个城市气溶胶的理化特征及其长距离传输机制, 揭示了中国气溶胶化学组分的转化和来源。

5.1 采样与分析

沿着沙尘暴由北向东的传输途径, 选择了五个城市作为采样点, 采用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司合资生产的(TSP/PM₁₀/PM_{2.5})-2 型颗粒物采样器(流量为 77.59 L/min), 于 2004-03-09-2004-04-23, 24-h 连续采集 TSP 和 PM_{2.5} 样品, 并在两次沙尘暴时段, 进行了加密采样。本研究区域由北向南 1350 公里, 由西向东 970 公里, 包括沙尘源区附近的两个采样点: 多伦(DL)和榆林(YL); 一个内陆点: 北京(BJ); 两个沿海点: 北部的青岛(QD)和南部的上海(SH)。这五个采样点以及两次沙尘事件源区的地理位置见图 5-1。多伦是位于浑善达克沙漠附近的一个小城市, 榆林也是位于毛乌素沙地边缘的一个小城市。此外, 为了比较, 本研究还分别在北京 2001-2004 年期间, 在上海 2003-2004 年期间, 采集 TSP 和 PM_{2.5} 样品, 来研究中国北部内陆城市和东部沿海城市气溶胶的典型特性。

用于元素和离子分析的样品膜采用英国 Whatman 公司生产的 Whatman 41 纤维素滤膜(Φ90mm); 用于有机碳和元素碳分析的样品膜采用英国 Whatman 公司生产的石英滤膜(Φ90mm)。采集完后的气溶胶样品立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封。用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平在恒温恒湿条件下称量后把样品放入冰箱保存。

气溶胶样品的元素分析、离子分析、有机碳(OC)和元素碳(EC)分析, 详见第二章 2.2.2、2.2.3 和 2.2.4。

5.2 结果与讨论

5.2.1 中国北方和东部地区气溶胶的长距离传输

多伦是一个位于内蒙古浑善达克沙漠南部附近, 拥有人口 100.5 千人, 方圆 3773 平方公里的小城市。榆林也是一个位于内蒙古毛乌素沙地东部边缘, 人口约 3295.6 千人, 占地 43,578 平方公里的小城市。北京, 作为中国的首都, 是一个拥有约 14.6 百万人口, 占有 16,800 平方公里土地的北方内陆大城市。青岛, 拥有约 7156.8 千人口, 占地 10,922 平方公里, 位

于黄海岸边上的一个中等沿海城市。上海,人口约 16.74 百万人,面积 5800 平方公里,是一个位于中国东部长江三角洲前缘的沿海大城市。北京、青岛和上海都位于沙尘源区的下游。

图 2 显示了 2004 年春季,五个采样点 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶^[129,130]的时间变化。2004 年春季发生了两次沙尘天气,第一次沙尘暴(DS1)发生在 3 月 9 日至 11 日,第二次沙尘暴(DS2)发生在 3 月 27 日至 30 日。第一次沙尘暴期间,YL、DL、BJ 和 QD 矿物气溶胶浓度的最高值依次出现,分别为 282.2、176.3、180.0、164.0 $\mu g m^{-3}$,到达上海时为 55.2 $\mu g m^{-3}$ 。第二次沙尘暴期间,多伦和榆林 3 月 27 日矿物气溶胶浓度首先达到最高值,分别为 694.3 和 211.7 $\mu g m^{-3}$,随后北京 3 月 28 达到高值 214.3 $\mu g m^{-3}$,最后 3 月 30 日到达青岛和上海,高值分别为 61.4 和 43.6 $\mu g m^{-3}$ 。这些结果表明,第二次沙尘暴强于第一次沙尘暴,但是第一次沙尘暴对青岛和上海的影响要比第二次大。

亚洲沙尘暴主要来源于两大源区:蒙古以及中国北部的戈壁滩和中国西部的塔克拉玛干沙漠^[137,188,189]。沙尘暴从源区到北京通常有三条传输路径,即西北偏北路,西北路和西路^[189,190]。本文采用美国国家海洋和大气局以及空气资源实验室发展的 HYSPLIT4 扩散传输模型^[191],利用等熵法计算了 DSI 的后向轨迹,结果见图 5-3。显然在第一次沙尘暴期间,气团主要来自哈萨克斯坦,经过蒙古的戈壁滩,进入内蒙古北部的浑善达克沙地,然后经过河北、北京、青岛,最后到达上海。气团携带的沙尘导致下游地区严重的沙尘污染。

5.2.2 中国北方和东部地区气溶胶的空间分布

矿物气溶胶、二次无机气溶胶(Secondary Inorganic Aerosol, SIA)和有机气溶胶(Organic Aerosol, OA)是气溶胶的三个重要组成部分。其中二次无机气溶胶 SIA 是指硫酸盐、硝酸盐和铵盐的总和,这里用 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 之和代替;有机气溶胶 OA 是按式估算的,即 $C_{OA}=1.6 \times C_{OC}$ 。

图 5-4 显示了五个采样点 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶的空间分布。TSP 中矿物气溶胶的平均浓度按照 $YL > DL > BJ > SH > QD$ 的顺序变化, $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶的平均浓度表现为 $DL > YL > BJ > QD > SH$ 。结果表明,矿物沙尘气溶胶对其下游区城市的影响是随着离沙尘源区距离的增加而减少。

五个采样点 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中二次无机气溶胶(SIA)的空间分布如图 5-5 所示。TSP 中 SIA 的平均浓度遵循 $DL < YL < QD < BJ < SH$,而 $PM_{2.5}$ 中 SIA 的平均浓度依照 $DL < YL < SH$

< QD < BJ 变化。这些结果表明, 在发达的大城市如北京、青岛和上海, SIA 的污染要比不发达小城市多伦多和榆林严重得多。北京和上海是两个能源消耗快速增长, GDP 分别约为 321,271 和 540,876 百万元人民币的大城市。青岛也是一个正在快速发展, GDP 约为 151,817 百万元人民币的中等城市。而多伦多和榆林却是两个沙尘源区附近, GDP 分别约为 521 和 11,136 百万元人民币的小城市。

图 5-6 给出了 2004 年春季, 矿物沙尘从沙尘源区向下游区长距离传输途经上, 五个采样点 $PM_{2.5}$ 中有机气溶胶 (OA) 平均浓度的空间变化。OA 的平均浓度表现为 $YL > BJ > SH > QD > DL$, 说明 OA 在榆林污染最严重, 而在多伦多污染最小。由于榆林周围有三个大的煤矿, 严重的 OA 污染很可能来自这些煤矿的排放。

综上所述可见, 矿物气溶胶的质量浓度随传输距离的增加而减少, 而二次无机气溶胶和有机气溶胶的质量浓度却随传输距离的增加而出现不同程度的增加。这些结果也进一步表明, 沙尘暴不仅携带了大量的矿物沙尘, 而且还携带了二次无机气溶胶和有机气溶胶, 对广大的下游地区产生了重要的影响。

5.2.3 矿物气溶胶对二次无机气溶胶、有机气溶胶和二次有机气溶胶的影响

矿物气溶胶、二次无机气溶胶和有机气溶胶的估算上节已给出说明, 这里给出二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA) 的估算, 即 $C_{SOA} = 1.6 \times C_{SOC}^{[134]}$ 。

2004 年夏季, 上海 $PM_{2.5}$ 和 TSP 中矿物气溶胶浓度与 SIA 浓度的时间变化见图 5-7。很显然, $PM_{2.5}$ 和 TSP 中 SIA 随矿物气溶胶浓度的增加而增加, 又随矿物气溶胶浓度的减少而减少, 表现出好的相关性, 其相关系数分别为 0.74 和 0.88 ($P < 0.01$)。2003 年秋季, 北京 $PM_{2.5}$ 和 TSP 中 SIA 与矿物气溶胶之间也表现出正的相关性, 如图 5-8 所示, 其相关系数分别为 0.72 和 0.76 ($P < 0.01$)。多伦多和榆林, $PM_{2.5}$ 和 TSP 中 SIA 与矿物气溶胶之间同样表现出正的相关性, 正如图 5-9 和 5-10 所示, 它们的相关系数分别为多伦多 0.84 和 0.73, 榆林 0.74 和 0.71 ($P < 0.01$)。这些结果充分说明, 矿物气溶胶对污染气溶胶有着重要的影响。这很有可能是因为在适当的气象条件下, 矿物气溶胶能为很多物理化学过程提供反应表面。矿物气溶胶, 如 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 MgO 、 $FeOOH$ 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 SiO_2 , 显碱性, 很容易吸收 SO_2 、 HNO_3 等酸性污染物, 这些酸性污染物在适当的条件下, 如较高的相对湿度、强的太阳辐射

风速,在矿物气溶胶表面上发生了一系列化学反应,最后形成了硫酸盐、硝酸盐和铵盐。我们曾使用怀特池耦合原位傅立叶变换红外光谱和漫反射红外傅立叶变换光谱,研究了 SO_2 在典型的矿物颗粒 Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO , FeOOH , Fe_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , 以及气溶胶样品上的异相反应,发现氧化物的比表面积越大, SO_2 的氧化速度就越快;氧化物的质量浓度越大, SO_2 在氧化物表面上转化的速度就越快^[151]。肖辉等人^[92]的研究表明 SO_2 在矿物气溶胶表面发生异相化学反应形成硫酸盐是硫酸盐生成的重要部分,且占到总硫酸盐的 20%-50%。

硝酸盐的形成,人们常常认为是 NO_2 被氧化剂 OH , O_3 等均相氧化成 HNO_3 , HNO_3 又被矿物气溶胶吸收并在其表面发生中和反应形成硝酸盐。

2004 年春季,北京矿物气溶胶、有机气溶胶和二次有机气溶胶 (SOA) 浓度的时间变化见图 5-11。OA 浓度的时间变化特征与矿物气溶胶的相似,即 OA 的浓度随矿物气溶胶浓度的增加而增加,也随矿物气溶胶浓度的减少而减少,表现出正的相关性,它们的相关系数为 0.84 ($P<0.01$)。同样,SOA 与矿物气溶胶也表现出好的相关性,其相关系数为 0.88 ($P<0.01$)。由此可见,矿物气溶胶对 OA 和 SOA 的形成有着非常重要的正向影响。

5.2.4 北京气溶胶组分的源解析

本文用因子分析法解析了北京细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学组分的来源,解析出 5 个因子,共解释了总变量的 88.6%,见表 5-1。

第一个因子中 OC、Se、Zn、Pb、Ni、Co、Cd、Mn 和 S 有很高的负载,解释了总变量的 46.0%。这个因子显然与煤燃烧、化石燃料燃烧、机动车排放和工业活动等复合源有关。OC、Se 和 S 主要来源于煤燃烧,Cu、Zn、Ni、Pb、Co、Cd 和 Mn 主要来源于工业排放,如冶金过程^[192],而 Cu、Zn 和 Ni 还部分来源于机动车排放^[193,194],至于 Pb,自从北京 1997 年禁用含铅汽油以来,机动车排放已不再是 Pb 的主要来源,而工业排放、煤燃烧、地面扬尘和长距离传输的沙尘则成为 Pb 的重要来源^[195]。第二个因子中 Mg、Al、Ca 和 Na 有高的负载,解释了总变量的 18.0%。该因子明显与地面扬尘、建筑扬尘、长距离传输的尘等地壳源有关。Fe、Mn 和 V 在第三个因子中有非常高的负载,解释了总变量的 12.5%,显然代表了工业活动源,如钢铁生产过程。第四个因子显示 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 S 有高的负载,解释了总变量的 6.8%,这个因子无疑与二次污染源有关。来自煤燃烧和化石燃料燃烧的 SO_2 ,

以及来自汽车尾气的 NO_x 在大气中分别被氧化为 H_2SO_4 和 HNO_3 ，继而被 NH_3 中和生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 等二次污染物^[196]。第五个因子中 OC、EC 和 K^+ 有高的负载，解释了总变量的 5.3%。该因子明显与生物质燃烧有关。

上述这些结果表明矿物气溶胶主要来源于地面扬尘、建筑扬尘和长距离传输的尘；无机污染气溶胶，如硫酸盐、硝酸盐和铵盐，主要来源于煤燃烧、化石燃料燃烧、以及机动车排放所产生的气态污染物的各种二次物理化学转化过程。有机气溶胶和二次有机气溶胶主要来源于煤燃烧、化石燃料燃烧、机动车排放、生物质燃烧、化学转化过程，部分来源于长距离传输的尘。

5.3 结论

(1) 矿物气溶胶、二次无机气溶胶和有机气溶胶是气溶胶的三个重要组成部分，在中国北方和东部地区表现出重要的空间分布。

(2) 气溶胶在中国北方和东部地区长距离传输中，矿物气溶胶的浓度随传输距离的增加而减少，二次无机气溶胶和有机气溶胶却随传输距离的增加而出现不同程度的增加。

(3) 沙尘暴不仅携带了大量的矿物沙尘，而且还携带了二次无机气溶胶和有机气溶胶，并对广大的下游地区产生重要的影响。

(4) 矿物气溶胶与二次无机气溶胶和有机气溶胶之间存在着很好的相关性，矿物气溶胶在适当的气象条件下，对二次无机气溶胶和有机气溶胶的形成都有重要的影响。

(5) 矿物气溶胶主要来源于地面扬尘、建筑扬尘和长距离传输的尘。二次无机气溶胶，如硫酸盐、硝酸盐和铵盐，和有机气溶胶主要存在于细颗粒物中。二次无机污染气溶胶主要来源于煤燃烧、化石燃料燃烧、以及机动车排放所产生的气态污染物的各种物理化学转化过程，部分来源于长距离传输的尘。有机气溶胶主要来源于煤燃烧、化石燃料燃烧、机动车排放、生物质燃烧和化学转化过程，部分来源于长距离传输的尘。

本章图表清单

表 5-1 北京细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中化学组分的因子分析结果

图 5-1 中国北方和东部地区采样点分布

图 5-2 2004 年春季在 5 个采样点 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度的时间变化

图 5-3 2004 年春季 DS1 的后向轨迹(A: DL, B: YL, C: BJ, D: QD, E: SH)

图 5-4 2004 年春季 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度的空间分布

图 5-5 2004 年春季 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中 SIA 的空间分布

图 5-6 2004 年春季 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶、SIA 和 OA 的空间分布

图 5-7 上海 2004 年夏季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

图 5-8 北京 2003 年秋季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

图 5-9 多伦 2004 年春季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

图 5-10 榆林 2004 年春季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

图 5-11 北京 2004 年春季矿物气溶胶、OA 和 SOA 的时间变化

表 5-1 北京细颗粒物 PM_{2.5} 中化学组分的因子分析结果
 Table 5-1 Varimax rotated factor loading matrix for chemical species of PM_{2.5}
 in Beijing

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	共同度
OC	0.64	0.02	-0.05	0.08	0.64	0.85
EC	0.26	-0.04	0.12	0.15	0.85	0.79
NH ₄ ⁺	0.45	0.00	-0.09	0.84	0.19	0.95
K ⁺	0.27	0.01	-0.04	0.44	0.70	0.84
NO ₃ ⁻	0.11	-0.19	0.25	0.74	0.19	0.75
SO ₄ ²⁻	0.33	-0.02	-0.06	0.89	0.09	0.94
Se	0.83	-0.06	-0.08	0.35	0.36	0.98
Zn	0.74	-0.13	0.09	0.50	0.23	0.91
Pb	0.54	0.44	-0.32	0.49	-0.01	0.87
Ni	0.87	0.01	-0.05	0.37	0.17	0.97
Co	0.87	-0.02	0.32	-0.03	0.15	0.92
Cd	0.86	-0.15	0.01	0.33	0.11	0.90
Fe	0.17	0.17	0.95	-0.02	0.06	0.99
Mn	0.61	0.04	0.69	0.32	0.10	0.96
Mg	-0.09	0.96	0.09	-0.06	-0.08	0.98
V	-0.15	0.12	0.86	0.01	-0.03	0.90
Ca	0.02	0.84	0.34	-0.16	0.11	0.95
Cu	0.81	-0.10	0.02	0.42	0.29	0.97
Al	-0.04	0.87	0.44	-0.10	0.02	0.98
Na	-0.12	0.87	-0.38	0.11	-0.09	0.96
S	0.60	-0.01	0.00	0.75	0.18	0.97
特征值	9.66	3.78	2.62	1.43	1.11	
占方差的百分数%	46.01	17.98	12.48	6.81	5.26	
累加百分数 %	46.01	63.99	76.47	83.28	88.55	

注：黑体显示因子荷载>0.54

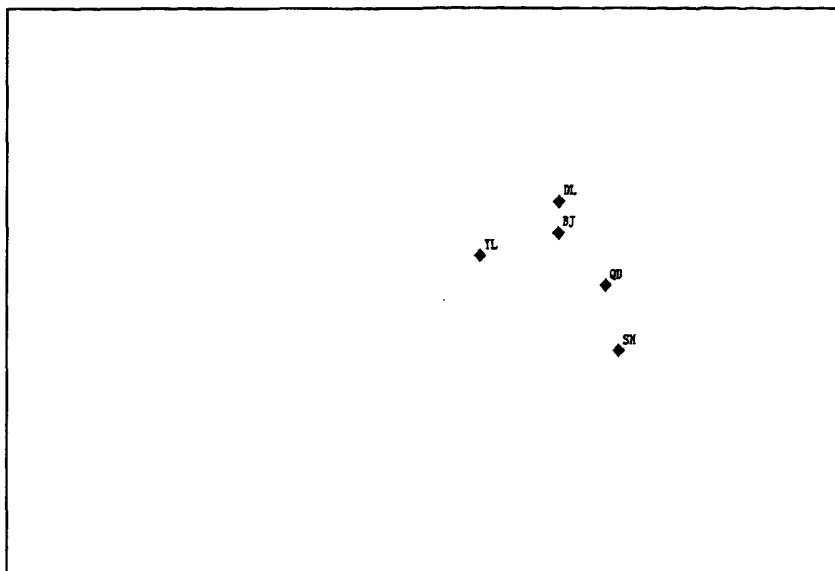


图 5-1 中国北方和东部地区采样点分布

Fig.5-1 The location of five monitoring sites over Northern and Eastern China

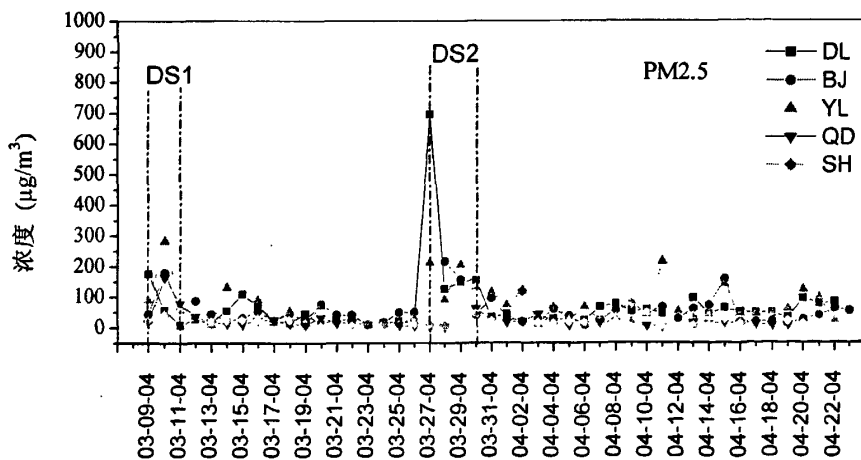


图 5-2 2004 年春季在 5 个采样点 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度的时间变化

Fig.5-2 Temporal variations of concentrations of mineral aerosol in $PM_{2.5}$ in spring of 2004 at five monitoring sites

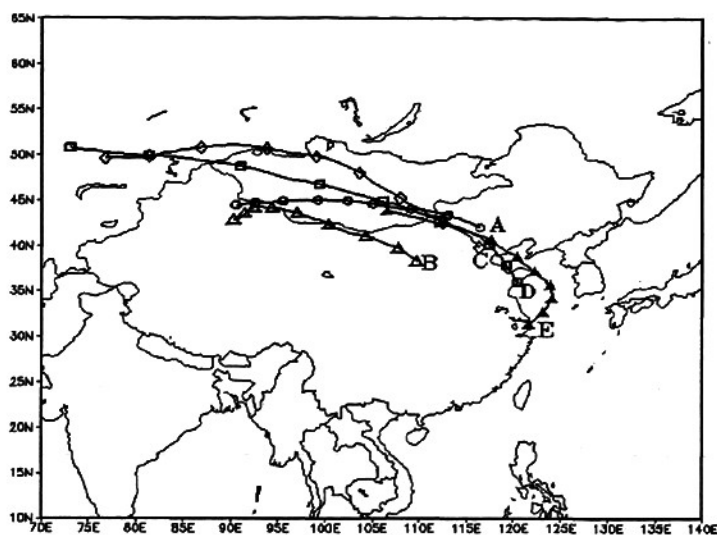


图 5-3 2004 年春季 DS1 的后向轨迹(A: DL, B: YL, C: BJ, D: QD, E: SH)

Fig.5-3 Backward isentropic air trajectory from DL (marked A), YL (marked B), BJ (marked C), QD (marked D) and SH (marked E) (1km altitude) for DS1: 18 UTC 9 March (line A), 18 UTC 9 March (line B), 00 UTC 10 March, (line C), 09 UTC 10 March (line D) and 06 UTC 11 March (line E).

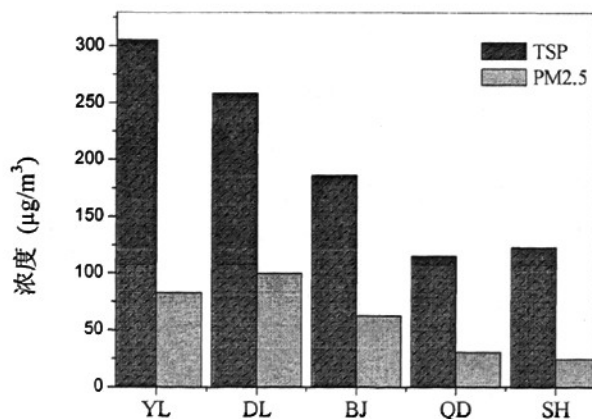


图 5-4 2004 年春季 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中矿物气溶胶浓度的空间分布

Fig.5-4 Spatial distribution of concentrations of mineral aerosol in TSP and $PM_{2.5}$ in YL, DL, BJ, QD and SH in spring 2004

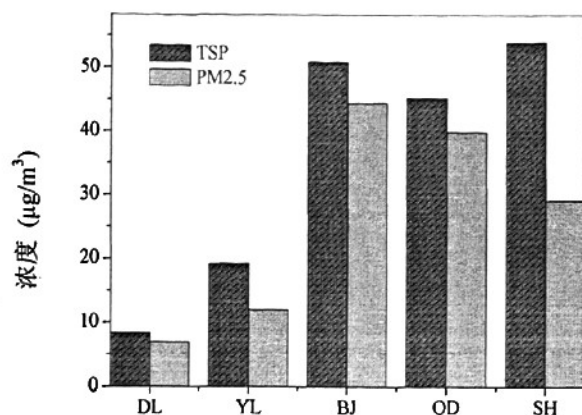


图 5-5 2004 年春季 TSP 和 PM_{2.5} 中 SIA 的空间分布

Fig.5-5 Spatial distribution of concentrations of SIA in TSP and PM_{2.5} at DL, YL, BJ, QD and SH in spring 2004

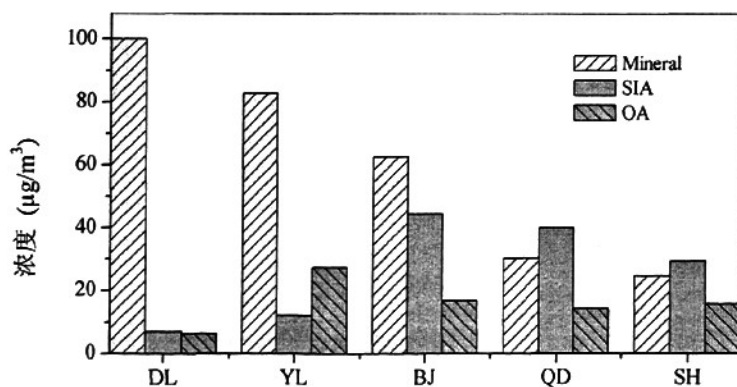


图 5-6 2004 年春季 PM_{2.5} 中矿物气溶胶、SIA 和 OA 的空间分布

Fig.5-6 Spatial distribution of average concentrations of mineral aerosol, SIA, and OA in PM_{2.5} at five monitoring sites in spring 2004

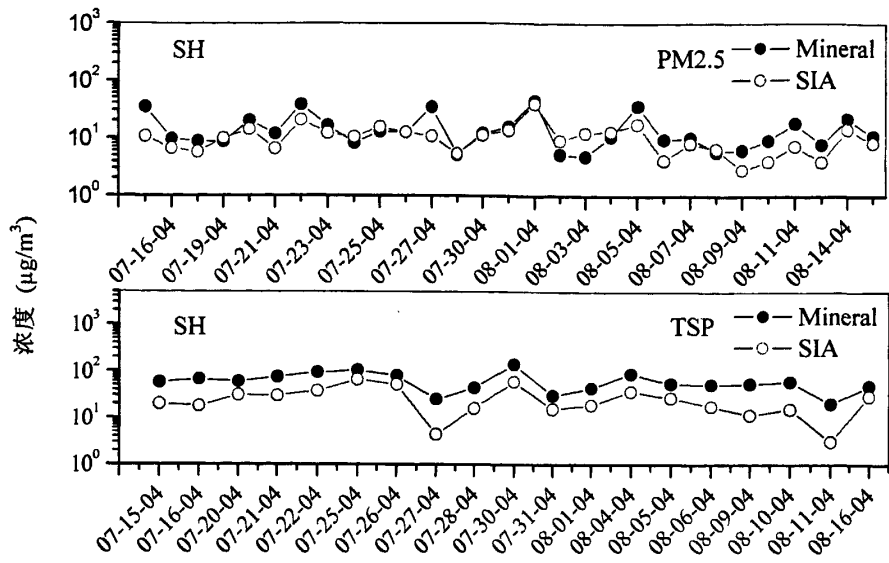


图 5-7 上海 2004 年夏季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

Fig.5-7 Temporal variations of the concentrations of mineral aerosol and SIA in summer 2004 in Shanghai

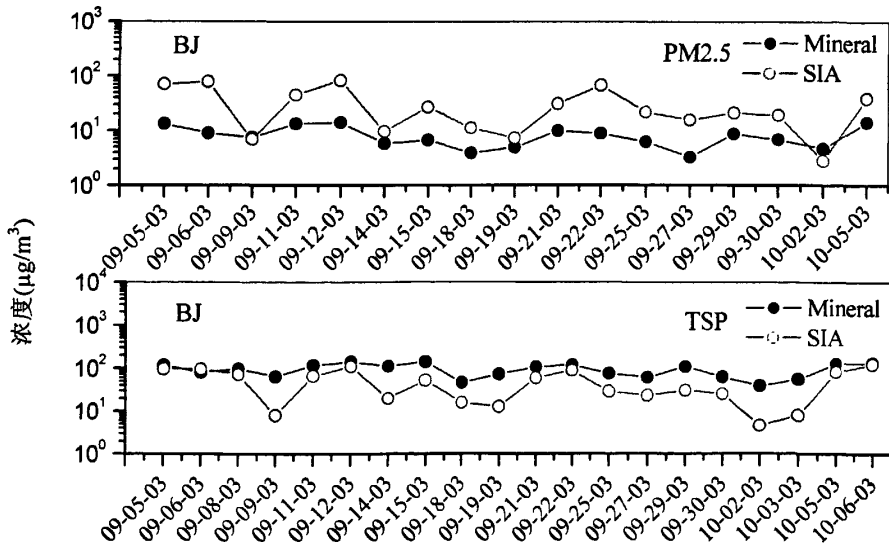


图 5-8 北京 2003 年秋季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

Fig.5-8 Temporal variations of the concentrations of mineral aerosol and SIA in autumn 2003 in Beijing

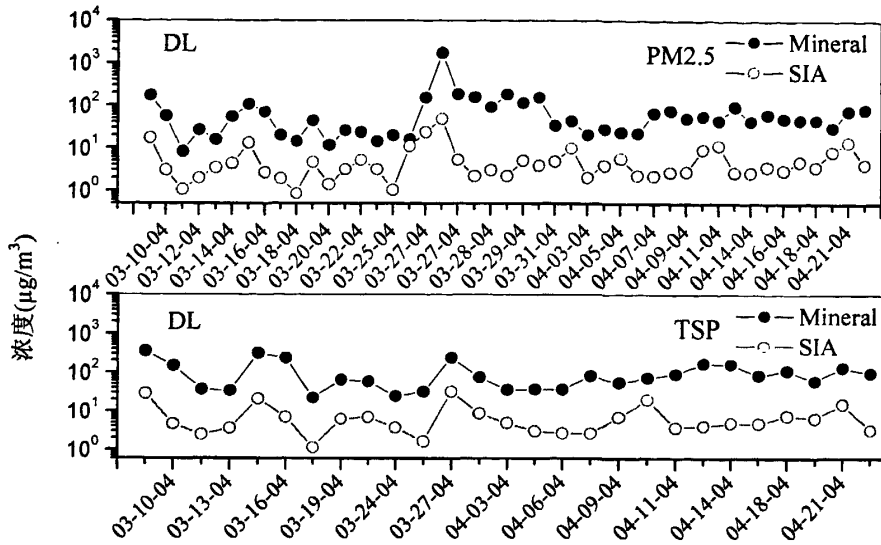


图 5-9 多伦 2004 年春季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

Fig.5-9 Temporal variations of the concentrations of mineral aerosol and SIA in spring 2004 in Duolun

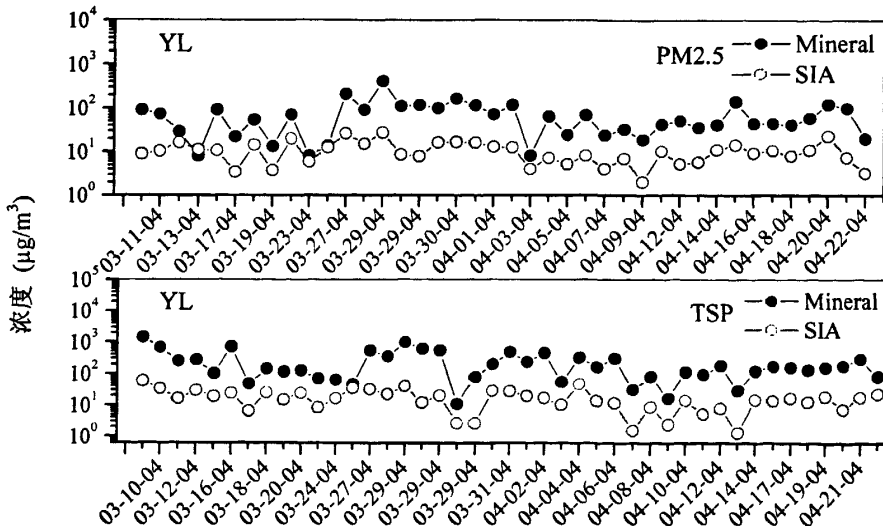


图 5-10 榆林 2004 年春季矿物气溶胶和 SIA 的时间变化

Fig.5-10 Temporal variations of the concentrations of mineral aerosol and SIA in spring 2004 in Yulin

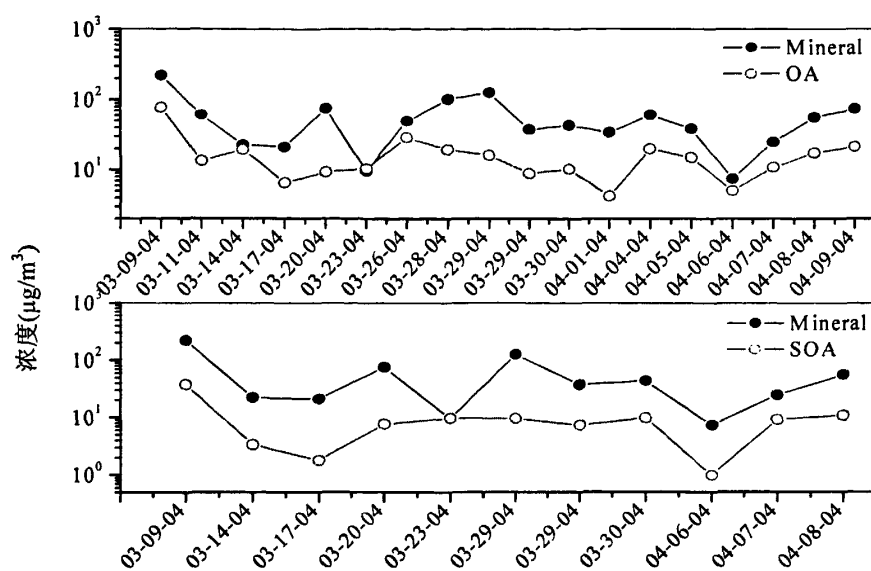


图 5-11 北京 2004 年春季矿物气溶胶、OA 和 SOA 的时间变化

Fig.5-11 Temporal variations of the concentrations of mineral aerosol, OA and SOA in PM_{2.5} in spring 2004 in BJ

第六章 北京周边五省市区域源排放量研究

北京的大气污染已成为政府和社会关注的焦点,北京举办 2008 年奥运会,更引起国际社会的关注。近年来,特别是 1998 年以来,北京市政府和各级环保部门不断加强对大气环境污染控制的力度,相继出台了一些控制大气污染的政策和措施。北京市大气环境中一次性气态污染物和尘颗粒物污染居高不下或不断加重的趋势得到有效遏制,环境质量有所好转。但是,北京市的大气环境质量与国际大都市相比还有较大差距。2004 年^[197],市区全年空气质量二级和好于二级的天数达 229 天,占总天数的 62.5%,比 2003 年增加 5 天,仍有近 40%的天数超过国家二级环境标准。2005 年^[198],市区空气质量二级和好于二级的天数达 234 天,占全年总天数 64.1%,比上年增加 5 天;2006 年^[199],空气质量得到了改善,但可吸入颗粒物污染仍较为突出,空气质量区域差异明显。市区空气质量二级和好于二级的天数达到 241 天,占全年总天数 66%,比上年增加 7 天。由此可见,控制北京市大气环境污染仍是一项十分艰巨而又必须做好的工作。

2003 年北京市政府、市科委、市环保局正式启动《北京市空气质量达标战略研究》绿色奥运项目。在北京绿色奥运科研项目第三课题“影响北京市大气质量的重要因素以及大气环境容量研究”中发现了区域性污染的问题。空气质量数值模拟系统的模拟结果初步显示出北京及周边地区大气环境污染的区域性特征,即大范围(面积)的污染物浓度同时增大或同时减少。进一步的研究还发现,不利的气象条件、大气污染物汇聚、输送与复杂的地形地貌是造成区域性污染的重要原因^[200-207]。

为了真正有效地改善北京空气质量、实现绿色奥运的目标,必须在控制北京地区大气污染源的同时,也要加大周边地区大气污染源的控制力度。控制区域性大气环境污染是解决北京地区大气环境问题、改善环境质量的根本措施。因此,建立北京周边地区区域污染源排放清单,研究该区域污染源排放特征具有非常重要的意义。

本研究系统地收集了北京、河北省、山西省、天津和内蒙古五省市 2005 年污染源活动水平基础数据,应用排放因子法分别核算了该区域各行业、各区县 SO_2 、 NO_x 、NMVOC、 CO 、 NH_3 、TSP 等污染物质的排放量,建立了北京周边五省市 2005 年区域污染源排放清单。同时,还根据十一五规划预测了 2008、2010 年重要污染物排放量。此外,又通过专家问卷和重点企业抽样调查,首次应用蒙特卡罗法对该区域源清单的不确定性进行了分析。

该研究将会为北京地区大气污染的控制与治理提供科学依据。

6.1 方法

6.1.1 污染源活动水平基础数据的收集

分别对北京、天津、河北、山西、内蒙五省市 2005 年污染源活动水平基础数据进行了较详细的收集与统计。详见第二章 2.4.2。

6.1.2 污染物排放量的估算

污染物排放量=污染物排放因子×污染源活动水平

污染物排放因子对于排放源清单的精确度有重要的影响，采用能充分反映实际状况的排放因子对于建立高精度的排放源清单极为重要。为此，本研究收集了美国国家环保局编制的 AP-42、FIRE 排放因子数据库、北京市大气污染控制研究、北京市空气质量达标战略研究等国内外现有的污染源排放因子，同时还查阅了国内外大量相关参考文献，参考国家环境保护局科技标准司编制的《工业污染物产生和排放系数手册》和《乡镇工业企业污染物排放系数手册》，并引用了国家“十五”科技攻关项目中有关大气污染物排放量核定方法研究的成果，通过对比分析，得出了大量能反映国内状况的排放因子。

1) 电站锅炉：电站锅炉是电厂的主要生产设备，也是电厂的主要产物设备，属大型燃烧设备。主要污染物为烟尘、PM₁₀、PM_{2.5}、SO₂、NO_x 等，相关排放因子见表 6-1。

2) 工业锅炉：工业锅炉是城市重要的热动力设备，它主要是指压力 $P \leq 2.45\text{Mpa}$ ，容量 $D \leq 45.5\text{MW}$ ($\leq 65\text{t/h}$) 的工业用蒸汽锅炉、采暖用热水锅炉、特种用途锅炉和余热锅炉。茶浴炉是在常压下使用的饮水茶炉和洗澡用浴炉，或是对管路系统作特殊设计后既能做茶炉、浴炉又能做其它用途的多用锅炉。相关排放因子见表 6-2。

3) 居民面源：主要指民用小煤炉和公福灶。

民用小煤炉通常用于冬季取暖，其燃烧工艺简单，煤的燃烧不充分，CO 的排放因子较大。公福灶是餐饮业和机关团体使用的炊事大灶，其污染物来源于所使用的燃料和食用油，居民炊事灶排放的污染物种类和公福灶基本相同，其燃料结构也基本类似。相关排放因子见表 6-3。

4) 交通扬尘：交通扬尘排放量一般由交通扬尘排放因子、道路长度、交通流量等因

素决定，其排放量的计算公式如下：

$$\text{交通扬尘排放量} = \text{交通扬尘排放因子} \times \text{道路长度} \times \text{交通流量} \quad (6-1)$$

其中，交通扬尘 PM_{10} 排放因子由下式确定：

$$Y = 0.4144 \ln(x) - 0.1248, \quad (6-2)$$

式中：y—排放因子， $\text{g}/\text{km} \cdot \text{辆}$ ； x—尘负荷， g/m^2 。

5) 料堆扬尘：堆料扬尘一般由风蚀扬尘和作业扬尘两部分组成。

堆料扬尘排放因子主要由风速、地面粗糙度和堆料含水率、扰动频率以及气溶胶颗粒大小因子等确定。本研究参考国内外相关研究成果，根据华北地区料堆扬尘排放特征，选取 AP-42 经验公式（如下），核算各区域料堆面源的扬尘排放量。

堆料扬尘排放量 = 堆料风蚀扬尘排放量 + 堆料作业扬尘排放量

堆料风蚀扬尘排放量 = 堆料风蚀扬尘排放因子 × 堆料的表面积

堆料作业扬尘排放量 = 堆料作业扬尘排放因子 × 堆料重量 × 搬运次数

堆料风蚀扬尘排放因子的确定方法如下：

$$EFp = k \sum_{i=1}^N P_i$$

式中：K—粒径大小因子；

N—每年扰动次数，如果认为平均搬运频率为 3 天一次，则 $N=122$ ；

P_i —第 i 次扰动中观察的最大风速的侵蚀潜势， g/m^2 。

方程中粒径大小因子 k 随气溶胶颗粒大小而变化。

P_i 的计算方法如下：

$$P_i = 58(u^* - u_t^*)^2 + 25(u^* - u_t^*)$$

式中： u^* —磨擦风速， m/s ； u_t^* —阈值磨擦风速， m/s 。

方程中的磨擦风速按下式计算：

$$u^* = u(z) \times [2.5 \ln(z/z_0)]^{-1} (z > z_0)$$

式中： u —风速， m/s ； u^* —磨擦风速 m/s ； z —检测高度 m ； z_0 —地面粗糙度 m ；

2.5—沃卡门系数，无量纲常数。

堆料作业扬尘排放因子确定方法如下：

$$E = 0.0016k(u/2.2)^{1.3} / (M/2)^{1.4}$$

式中： E —作业扬尘排放因子 kg/t 料； k —粒径大小因子，无量纲； u —平均风速 m/s ；

M—料堆材料的含水率(%)。

6) 施工扬尘: 施工扬尘包括建筑施工扬尘和市政施工扬尘。其中, 建筑施工扬尘包括土方堆扬尘和运输交通扬尘。

市政施工扬尘、土方堆扬尘和运输交通扬尘排放量计算分别参照堆料扬尘和交通扬尘的计算方法。

7) 裸地扬尘: 裸地扬尘包括裸地风蚀扬尘和作业扬尘。

裸地风蚀扬尘排放量主要与降水、气温、风速等气象条件以及土壤类型、裸地面积等相关。因此在调查收集上述相关信息的基础上, 应用 TM 卫星遥感图片, 分析下垫面裸露情况, 参考国外 AP-42 方法和国内相关领域的研究方法和经验公式核算裸地扬尘排放量。

下面为美国环保局推荐的计算地面起尘因子的半经验公式:

$$E = kecCKLV$$

式中: E—风蚀起尘因子 (t/ha·yr);

k—粒径系数 (PM₁₀: 1.0、PM_{2.5}: 0.29);

e—土壤风蚀指数 (t/ha·yr);

c—尘含量 (风蚀土粒中所含可悬浮粒子 PM₁₀ 的质量比例);

C—气候因子 ($C = 0.504u^3 / P_e^2$),

其中: Pe—桑氏威特降水-蒸发指数; u—年平均风速 (m/s);

K—地面粗糙因子, 对于光滑或粗糙的地表面, 分别取 1 或 0.5;

L—无屏障宽度因子, 当无屏障宽度≤300m 时, L=0.7, 当无屏障宽度≥600m 时, L=1.0;

V—植被覆盖因子, 地面完全裸露时取 1.0。

8) NH₃ 排放: NH₃ 排放来自化肥施用, 人和动物排放。其中动物和化肥施用排放 NH₃ 占很大比例。不同类型化肥 NH₃ 排放因子、牲畜氨排放因子见表 6-4, 6-5。

9) 植物 VOC 排放: 根据 Guenther 等提出植物 VOC 计算方法, 计算我国华北地区植物 VOC 排放量。将植被排放的 VOC 分为 3 类, 即异戊二烯、单萜烯和其它 VOC。

(1) 异戊二烯计算方法

$$E_{ISOP} = [\varepsilon][D_p D_f][\gamma_p \gamma_t \gamma_a][\rho]$$

式中: E_{ISOP} ——异戊二烯排放通量; ε ——基本排放速率; D_p ——叶生物量密度; D_f ——叶生物量密度与叶生物量密度年峰值之比; γ_p 、 γ_t 、 γ_a ——分别为光合有效辐

射影响因子、温度影响因子、叶龄影响因子； ρ ——逸出效率。

因数据缺乏，实际计算时不考虑叶子物候校正因子 γ_a ，亦即使用了较简单的树冠计算模式，简化了 γ_p 、 γ_t 计算，并设 $\rho=0.95$ 。

γ_p 用下式计算：

$$\gamma_p = (\alpha C_L Q) / [(1 + \alpha^2 Q^2)^{0.5}]$$

式中： α 、 C_L 取值为 $\alpha=0.0027$ 、 $C_L=1.066$ 。

Q ——光合有效辐射，指太阳辐射中能被植物吸收进行光合作用的那部分辐射，波长范围在 $0.38\sim 0.71\mu m$ 内，通常用光合量子密度表示，单位为 $\mu mol m^{-2} s^{-1}$ 。

γ_t 的计算采用 Guenther 等[1993]的旧算法，即

$$\gamma_t = \exp[C_{T1}(T-T_s)/RT_sT] / (1 + \exp[C_{T2}(T-T_M)/RT_sT])$$

式中： T ——叶表面温度（K）

T_s ——标准条件时的叶温（=303K）

R ——气体常数（ $8.314 J \cdot K^{-1}$ ）

C_{T1} 、 C_{T2} 、 T_M 都是经验常数。 $C_{T1}=95000 J \cdot mol^{-1}$ ， $C_{T2}=230000 J \cdot mol^{-1}$ ， $T_M=314K$ 。

树冠模式

树冠模式中，将树冠从上至下分为五层，由各层的叶密度、光合量子密度和叶温、LAI 分别计算出每层的排放通量，加和得总排放通量。各层的叶密度由总叶密度五等份得到；叶温按 Geron 等[1994]的方法，简单的等于树冠外的气温。各层光合量子密度 Q 的计算采用 Geron 等[1994]的方程：

$$Q_i = Q_{\#} \times \exp\{-E_L \times LAI \times [(2i-1)/10]\}$$

式中： Q_i 是出于第 i 层的 Q ，树冠从上至下， i 分别为1、2、3、4、5； $Q_{\#}$ 指树冠上方的PPFD值； E_L 是经验参数，在 $0.28\sim 0.84$ 间变化，但大多数情况时，落在 $0.4\sim 0.5$ 间，本计算设为固定值 0.42 。LAI即一棵树的总叶面积指数（即累积叶面积指数）。

(2).单萜烯和其他 VOC 计算方法

$$ETMT, EOVC = [\varepsilon][DpDf][\gamma_t][\rho]$$

式中： $ETMT$ ——单萜烯排放通量； $EOVC$ ——其它VOC排放通量； E ——基本排放速率； Dp ——叶生物量密度； Df ——叶生物量密度与叶生物量密度年峰值之比； γ_t ——温度影响因子

由于单萜烯和其他 VOC 的排放速率只受温度影响，因此环境校正因子只包括温度校正因子 γ_t ，用下面方程计算：

$$\gamma t = \exp [\beta (T - T_s)]$$

式中： β 为经验参数，一般采用 0.09K^{-1} 。

T ——叶表面温度 (K)

T_s ——标准条件时的叶温 ($=303\text{K}$)

10) 加油站 VOC 排放：加油站正常运营时油品挥发主要来自储罐呼吸损失、卸油工作损失和加油挥发损失。排放因子见表 6-6。

11) 化石燃料 VOC 排放：根据各种燃料的实际使用情况，将燃烧源分成火力发电、供热、工商业消费、城市消费、农村消费等 5 个部分。这 5 个部分，由于使用燃料和燃烧设备技术水平不同，其排放因子也存在差异，见表 6-7。

12) 机动车排放：机动车排放主要指各类型汽车的尾气及车体排放。汽车类型包括大客车、小客车、大货车、小货车、大货拖挂、拖拉机、摩托车等，相关排放因子见表 6-8。

根据机动车保有量、各类型车辆行驶里程以及相关排放因子核算出机动车排放量，计算公式如下：

$$Q = E_j \cdot L_j \cdot P_j$$

式中： Q ——为某地区机动车年排放量； E_j ——为某一类型机动车排放因子；

L_j ——为某一类型机动车年行驶里程； P_j ——为某一类型机动车保有量。

6.1.3 源清单不确定性专家问卷咨询和企业抽样调查

2007 年 9 月，分别在河北省石家庄、保定、唐山、承德和山西省太原进行了污染源清单不确定性专家问卷咨询和企业抽样调查。详见第二章 2.5。

6.2 结果与讨论

6.2.1 污染物排放量

6.2.1.1 北京

表 6-9 列出了北京 2005 年不同行业各污染物排放量。由此可见，北京市 2005 年污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $14.6 \times 10^4\text{t}$ ， SO_2 为 $17.5 \times 10^4\text{t}$ ， NO_x 为 $22.5 \times 10^4\text{t}$ ，CO 为 $120.7 \times 10^4\text{t}$ ，VOC 为 $27.2 \times 10^4\text{t}$ ， NH_3 为 $10.9 \times 10^4\text{t}$ 。工业点源和交通扬尘对 PM_{10} 的贡献最大，

分别占到 30% 和 27%；其次是施工扬尘，其贡献占到 14%。SO₂ 主要来源于电厂、工业点源、锅炉面源和民用生活，其中电厂贡献最大，占到 SO₂ 总排放量的 48%，其次是工业点源，占到 24%，锅炉面源的贡献也很大，占到 21%。机动车排放对 NO_x 的贡献最大，占到 NO_x 排放量的 56%，电厂的贡献也较大，占到 20%。CO 主要来源于工业生产、机动车排放、居民生活和秸秆燃烧，其中机动车排放对 CO 的贡献最大，占到 CO 总排放量的 80% 以上。VOC 主要来源于机动车排放、植物、有机溶剂和工业点源，其中机动车排放贡献最大，占到 VOC 总排放量的 34%，植物占到 24%。NH₃ 主要来源于人体、牲畜和农业施肥，其中牲畜和农业施肥贡献较大。

此外，我们还列出了北京 2005 年各城区和远郊区各种污染物排放量，见表 6-10。朝阳、丰台、石景山和海淀对 PM₁₀、SO₂、NO_x、CO 和 VOC 的贡献均高于东城、西城、崇文、宣武、以及其它远郊区；房山对 PM₁₀、SO₂、NO_x、CO 和 VOC 的贡献也较大，说明工业发达、人口稠密、机动车保有量等因素对污染物的排放有很大的影响。通州、顺义、大兴、昌平、平谷等远郊区对 NH₃ 的贡献均高于城区，可见农田耕地多和畜业的迅速发展对 NH₃ 有很大的影响。

6.2.1.2 天津

天津 2005 年不同行业各污染物排放量见表 6-11。天津市 2005 年污染源共向大气排放 PM₁₀ 为 18.3×10^4 t，SO₂ 为 20.1×10^4 t，NO_x 为 42.0×10^4 t，CO 为 187.0×10^4 t，VOC 为 43.9×10^4 t，NH₃ 为 13.4×10^4 t。交通扬尘、裸地扬尘、机动车排放和电厂对 PM₁₀ 的贡献较大，其中交通扬尘占 PM₁₀ 总排放量的 44%，机动车排放占 16%，裸地扬尘占 10%。SO₂ 主要来源于电厂、工业点源、工业面源和居民生活，其中电厂的贡献最大，占到 SO₂ 总排放量的 60%，其次是工业点源，占 24%，工业面源占 15%。NO_x 的排放主要来源于机动车排放，其排放量占 NO_x 总排放量的 63%，电厂和工业点源对 NO_x 的贡献也较大，分别占 20% 和 10%。机动车排放对 CO 和 VOC 的贡献最大，分别占 CO 总排放量的 90%，VOC 总排放量的 70%。工业源和居民生活对 CO 也有贡献，主要是由煤、燃料油等的不完全燃烧所致。植物对 VOC 的贡献也较大。NH₃ 的排放主要来源于牲畜、人体和农业施肥，其中牲畜和农业施肥的贡献最大，分别占 NH₃ 排放总量的 49% 和 42%。

表 6-12 列出了天津 2005 年不同区县各污染物排放量。大港区、东丽区和蓟县对 PM₁₀、SO₂ 和 NO_x 的贡献均高于其它区县，武清区、宝坻区和静海县对 PM₁₀ 的贡献较大，河东区、河西区、南开区、河北区、塘沽区和武清区对 NO_x 的贡献较大，可见工业发展和机动车保有量对它们的影响很大。此外，和平区、河东区、河西区、南开区、河北区和红桥区对 CO

的贡献均高于其它区县,说明市区人口稠密和机动车数量多对 CO 有很大的影响。武清区、宝坻区、宁河县、静海县和蓟县对 NH_3 的排放贡献很大,这与其牲畜业发展快和农田施肥多有很大的关系。

6.2.1.3 河北

正如表 6-13 所示,河北省 2005 年污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $130.5 \times 10^4 \text{t}$, SO_2 为 $173.9 \times 10^4 \text{t}$, NO_x 为 $138.2 \times 10^4 \text{t}$, CO 为 $477.3 \times 10^4 \text{t}$, VOC 为 $162.4 \times 10^4 \text{t}$, NH_3 为 $112.3 \times 10^4 \text{t}$ 。工业源和电厂源对 PM_{10} 的贡献最大,分别占到 PM_{10} 总排放量的 35% 和 24%。交通扬尘、裸地扬尘和机动车排放对 PM_{10} 的贡献也较大,分别占 16%、13% 和 11%。 SO_2 主要来源于电厂,其贡献量占到 SO_2 总排放量的 75%,工业源的贡献也较大。机动车排放对 NO_x 的贡献最大,占 NO_x 总排放量的 44%,电厂的贡献也很大,占到 40%。CO 主要来源于机动车排放、居民生活和工业面源,其中机动车排放占到 62%,居民生活占到 26%。机动车排放和植物排放对 VOC 的贡献最大,分别占 VOC 总排放量的 39% 和 34%。工业面源对 VOC 的贡献也较大。 NH_3 排放主要来源于牲畜、农田施肥和人体,其中牲畜贡献最大,占 NH_3 总排放量的 48%,其次是农田施肥,占到 44%。

本文还列出了河北省 2005 年一些城市各污染物的排放量,见表 6-14。石家庄、唐山和邯郸对 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_x 的贡献均高于其它城市,对 CO 和 VOC 的贡献也很大;保定、沧州、衡水、廊坊和邢台对 CO 的贡献较大,可见这些城市工业的迅速发展,机动车保有量的不断增加对污染物的排放有很大的影响。此外,石家庄对 NH_3 的贡献最大,保定、唐山、沧州、邯郸和邢台对 NH_3 的贡献较大,这与畜牧业和农业增长较快有很大关系。

6.2.1.4 山西

表 6-15 显示了山西省 2005 年不同行业各污染物的排放量。山西省 2005 年污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $86.5 \times 10^4 \text{t}$, SO_2 为 $146.2 \times 10^4 \text{t}$, NO_x 为 $122.5 \times 10^4 \text{t}$, CO 为 $190.2 \times 10^4 \text{t}$, VOC 为 $120.7 \times 10^4 \text{t}$, NH_3 为 $31.1 \times 10^4 \text{t}$ 。电厂对 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_x 的贡献均高于其它行业,分别占到总排放量的 36%、79% 和 43%。工业源对它们的贡献也较高,分别占到 26%、20% 和 38%。机动车排放对 NO_x 和 CO 的贡献也很大,分别占 19% 和 40%。工业活动和植物排放对 VOC 的贡献最大,分别占 VOC 总排放量的 36% 和 44%,机动车排放的贡献也较大,占到 10%。 NH_3 主要来源于牲畜、农田施肥和人体,其中牲畜和农田施肥的贡献最大,分别占到 45% 和 40%。

山西省 2005 年不同城市各污染物的排放情况详见表 6-16。大同对 PM_{10} 和 SO_2 的贡

献最高,分别占到总排放量的 16%和 26%,忻州和运城对 PM_{10} 的贡献较大,这无疑与大量的煤燃烧和交通活动有很大关系。临汾对 NO_x 、 CO 、 VOC 和 NH_3 的贡献最高,分别占到 36%、17%、22%和 16%,运城对 CO 、 VOC 和 NH_3 的贡献也很大,分别占 17%、18%和 13%,这显然与其工农业产值高和机动车保有量多有相当的关系。此外,太原对 CO 的贡献也较大,这完全与该城市工业化进程快、人口密度大、机动车保有量多密切相关。

6.2.1.5 内蒙

表 6-17 显示,内蒙古自治区 2005 年污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $79.0 \times 10^4 \text{t}$, SO_2 为 $82.4 \times 10^4 \text{t}$, NO_x 为 $64.9 \times 10^4 \text{t}$, CO 为 $68.6 \times 10^4 \text{t}$, VOC 为 $105.8 \times 10^4 \text{t}$, NH_3 为 $24.4 \times 10^4 \text{t}$ 。电厂源对 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_x 的贡献最高,分别占总排放量的 40%、85%和 80%。交通扬尘对 PM_{10} 的贡献也很大,占到 30%。居民生活和机动车排放对 CO 的贡献很大,分别占 CO 总排放量的 40%和 38%。植物排放对 VOC 的贡献最大,占到 75%。牲畜和农业施肥对 NH_3 的贡献最大,分别占到 NH_3 总排放量的 52%和 40%。

表 6-18 列出了内蒙 2005 年一些城市各污染物的排放量。由此可见,赤峰对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、 CO 、 VOC 和 NH_3 的贡献都很大,这与赤峰的工、农业发展和机动车数量增多有很大关系。呼和浩特和包头对 NO_x 的贡献很高,乌兰察布对 CO 的贡献较高,这些都与城市机动车保有量的迅速增加和工业发展密切相关。另外,锡林郭勒对 VOC 的贡献较大,说明该城市的农作物对 VOC 有较大影响。

6.2.2 污染物排放量的空间分布

图 6-1 显示了 2005 年北京周边五省市各种污染物的空间变化。由此可见,2005 年北京周边五省市污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $328.9 \times 10^4 \text{t}$, SO_2 为 $440.1 \times 10^4 \text{t}$, NO_x 为 $390.1 \times 10^4 \text{t}$, CO 为 $1043.9 \times 10^4 \text{t}$, VOC 为 $460.0 \times 10^4 \text{t}$, NH_3 为 $192.0 \times 10^4 \text{t}$ 。其中, PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、 VOC 和 NH_3 的排放,河北贡献最大,山西次之,随后依次为内蒙、天津,北京贡献最小; CO 的排放,河北贡献最大,随后依次为山西、天津、北京,内蒙贡献最小。这些主要与各省市的能源工业结构、经济发展水平和人口密集程度,如能源消耗、工业总产值、机动车保有量、农业总产值、畜牧业发展、人口等因素有很大关系。

河北 2005 年末,全省常住人口 6850.8 万人,能源消耗 19745 万吨标准煤,工业总产值 5405.4 亿元,粮食总产量 2598.6 万吨,蔬菜总产量 6467.6 万吨,这些因素都位居五省市之首,再加上畜牧业增长较快,机动车保有量增加迅速,因而河北对各种污染物的贡献

就表现出最大的特征。

山西 2005 年末, 全省常住人口 3355.21 万人, 工业总产值 3139.7 亿元, 农村经济平稳发展, 都低于河北。内蒙古 2005 年末, 全区常住人口 2386.4 万人, 工业总产值 1855.7 亿元, 低于山西, 农畜产品加工业、能源、冶金、电子设备制造和机械制造业等五大行业成为拉动工业生产快速增长的主要动力, 是全国重要的畜牧业基地之一。天津 2005 年末, 全市常住人口 1043 万人, 只占到内蒙全区人口的 43%, 虽然工业总产值 3632.2 亿元, 高于内蒙, 但粮食总产量 137.5 万吨, 粮食种植面积 431.49 万亩, 畜牧业的发展等都低于内蒙, 所以整体上对污染物 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、VOC 和 NH_3 的贡献均低于内蒙。此外, 由于民用汽车保有量的迅速增加, 约为 112.6494 万辆, 可能导致对 CO 的贡献高于内蒙。北京 2005 年末, 全市常住人口 1538 万人, 略高于天津, 能源消耗 5500 万吨标准煤, 工业总产值 2605.1 亿元, 粮食总产量 94.9 万吨, 粮食种植面积 19.2 万亩, 都低于天津, 虽然民用汽车保有量 214.6 万辆, 高于天津, 但综合多种因素可见, 北京对各种污染物的贡献均较天津低。

6.2.3 不确定性分析

北京周边五省市区域污染源排放清单的不确定性主要取决于不同污染源的活动水平以及排放因子与实际情况的贴切程度。由于该区域污染源排放清单范围庞大、机构复杂, 涉及的源和污染物种类较多, 因而给基础数据的收集带来一定的难度, 有些数据还存在缺失的情况, 再加上目前国内缺乏相关的研究。为此, 本研究通过专家问卷和企业抽样调查, 首次应用蒙特卡罗 (Monte Carlo) 法, 对四个重点行业: 电力行业、水泥行业、钢铁行业和焦化行业进行了不确定性分析。

6.2.3.1 蒙特卡罗法基本原理

Monte Carlo 法基本原理: 当所要求解的问题是某种事件出现的概率, 或者是某个随机变量的期望值时, 它们可以通过某种“试验”的方法, 得到这种事件出现的频率, 并用它们作为问题的解。可以归结为三个主要步骤: 构造概率分布, 随机抽样, 迭代得出目标参数的概率分布。

具体到污染源排放清单中, 首先需要构建排放因子和活动水平两个参数的概率分布, 即通过统计专家问卷和企业抽样调查问卷, 得到专家给出的 90%置信区间下排放因子和活动水平的不确定范围。不确定范围的上限和下限值, 分别对应 5%和 95%分位点值, 排放因子 (或活动水平) 小于下限或大于上限时出现的概率均是 5%。其次, 将所得的排放因

子和活动水平的概率分布输入 Monte Carlo 计算软件 (CrystalBall7.2.2, Decisioneering) 中, 最后通过运行, 可得出污染物排放量的概率分布。

6.2.3.2 排放量不确定性分析

本研究选择河北和山西两省有对应活动水平的污染物 SO_2 的排放量之和作为该研究的排放量。表 6-19 列出了电力、水泥、钢铁和焦化 4 个重点行业 SO_2 的排放量和相应的活动水平。表 6-20 统计了 4 个重点行业专家给出的 SO_2 排放因子的不确定范围和相应行业活动水平围绕经济年鉴值的百分比不确定范围。将表 6-20 中的排放因子和活动水平的不确定范围分别输入 Monte Carlo 计算软件, 设定抽样 5000 次后, 所得结果见图 6-2、6-3 和 6-4。

图 6-2、6-3 和 6-4 分别显示出电力行业、水泥行业、钢铁行业和焦化行业中 SO_2 排放量的平均值, 以及概率分别为 5% 和 95% 时, SO_2 排放量的下限值和上限值。

为了显示 SO_2 排放量与平均值的接近程度, 以及其上下限值与平均值的接近程度, 本文又计算了 SO_2 排放量与平均值的相对误差和比值, 以及它的不确定范围, 见表 6-21。这里, SO_2 排放量的不确定范围 (%) 是指: (下限值-平均值)/下限值 $\times$ 100, 和 (上限值-平均值)/上限值 $\times$ 100 确定的范围。

由表 6-21 可见, 电力行业, SO_2 排放量的不确定范围在 -37.5%-38.8% 之间, 排放量较接近平均值, 排放量与平均值的比值约 0.89。水泥行业, 由于各输入参数有较大的不确定范围, 导致蒙特卡罗运行结果也出现较大不确定性, SO_2 排放量的不确定范围在 -43.1%-43.8% 之间, 排放量与平均值的比值约 0.77。钢铁行业, SO_2 排放量不确定范围相对集中, 炼钢不确定范围在 -34.6%-36.2% 之间, 炼铁不确定范围在 -21.8%-23.2% 之间, 且排放量与平均值较为接近, 即排放量与平均值的比值分别约为 0.88 和 0.84。焦化行业, 由于专家给出了较大的 SO_2 排放因子范围, 所以 SO_2 的不确定范围落在 -78.3%-79.6% 之间, 排放量与平均值的比值约 0.83, 排放量较接近平均值。

6.3 结论

本文较全面系统地收集了北京周边五省市各污染源活动水平的基础数据, 对比分析了国内外众多关于污染源排放因子的研究成果, 得出了大量能反映国内实际状况的排放因子, 从而估算了 2005 年北京周边五省市区域污染源排放清单, 结果如下:

(1) 北京市污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $14.6 \times 10^4 \text{ t}$, SO_2 为 $17.5 \times 10^4 \text{ t}$, NO_x 为 $22.5 \times 10^4 \text{ t}$, CO 为 $120.7 \times 10^4 \text{ t}$, VOC 为 $27.2 \times 10^4 \text{ t}$, NH_3 为 $10.9 \times 10^4 \text{ t}$ 。天津市污染源共向大

气排放 PM_{10} 为 $18.3 \times 10^4 t$, SO_2 为 $20.1 \times 10^4 t$, NO_x 为 $42.0 \times 10^4 t$, CO 为 $187.0 \times 10^4 t$, VOC 为 $43.9 \times 10^4 t$, NH_3 为 $13.4 \times 10^4 t$ 。河北省污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $130.5 \times 10^4 t$, SO_2 为 $173.9 \times 10^4 t$, NO_x 为 $138.2 \times 10^4 t$, CO 为 $477.3 \times 10^4 t$, VOC 为 $162.4 \times 10^4 t$, NH_3 为 $112.3 \times 10^4 t$ 。山西省污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $86.5 \times 10^4 t$, SO_2 为 $146.2 \times 10^4 t$, NO_x 为 $122.5 \times 10^4 t$, CO 为 $190.2 \times 10^4 t$, VOC 为 $120.7 \times 10^4 t$, NH_3 为 $31.1 \times 10^4 t$ 。内蒙古自治区污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $79.0 \times 10^4 t$, SO_2 为 $82.4 \times 10^4 t$, NO_x 为 $64.9 \times 10^4 t$, CO 为 $68.6 \times 10^4 t$, VOC 为 $105.8 \times 10^4 t$, NH_3 为 $24.4 \times 10^4 t$ 。

(2) 工业点源和交通扬尘对 PM_{10} 的贡献最大, 电厂源对 SO_2 的贡献最大, 机动车排放对 NO_x 、CO 和 VOC 的贡献最大, 牲畜和农田施肥对 NH_3 的贡献最大。

(3) 北京周边五省市污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $328.9 \times 10^4 t$, SO_2 为 $440.1 \times 10^4 t$, NO_x 为 $390.1 \times 10^4 t$, CO 为 $1043.9 \times 10^4 t$, VOC 为 $460.0 \times 10^4 t$, NH_3 为 $192.0 \times 10^4 t$ 。

(4) 河北省对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、VOC 和 NH_3 的贡献最大, 山西省次之, 随后依次为内蒙古自治区、天津市, 北京市贡献最小; 对 CO, 河北省贡献最大, 随后依次为山西省、天津市、北京市, 内蒙古自治区贡献最小。

(5) 电力行业, SO_2 排放量的不确定范围在-37.5%-38.8%之间, 排放量接近平均值; 水泥行业, SO_2 排放量的不确定范围在-43.1%-43.8%之间, 排放量略偏离平均值; 钢铁行业, SO_2 排放量的不确定范围炼钢在-34.6%-36.2%之间, 炼铁在-21.8%-23.2%之间, 且排放量与平均值较为接近; 焦化行业, SO_2 排放量的不确定范围落在-78.3%-79.6%之间, 排放量较接近平均值。

本章图表清单

- 表 6-1 电站锅炉排放因子 (kg/t)
- 表 6-2 工业锅炉排放因子 (kg/t)
- 表 6-3 居民面源排放因子 (kg/t)
- 表 6-4 氮肥 NH_3 排放因子 (kg/t)
- 表 6-5 动物源 NH_3 排放因子 (kg/a)
- 表 6-6 加油站 VOCs 排放因子 (kg/t)
- 表 6-7 化石燃料和秸秆燃烧 VOCs 排放因子 (kg/t)
- 表 6-8 机动车排放因子 (kg/km 辆)
- 表 6-9 北京市 2005 年各行业各种污染物排放清单 (104t/a)
- 表 6-10 北京市 2005 年各区县各种污染物排放清单 (10^4 t/a)
- 表 6-11 天津市 2005 年各行业各种污染物排放清单 (104t/a)
- 表 6-12 天津市 2005 年各区县各种污染物排放清单 (10^4 t/a)
- 表 6-13 河北省 2005 年各行业各种污染物排放清单 (104t/a)
- 表 6-14 河北省 2005 年各市各种污染物排放清单 (10^4 t/a)
- 表 6-15 山西省 2005 年各行业各种污染物排放清单 (104t/a)
- 表 6-16 山西省 2005 年各市各种污染物排放清单 (10^4 t/a)
- 表 6-17 内蒙古 2005 年各行业各种污染物排放清单 (104t/a)
- 表 6-18 内蒙古 2005 年各市各种污染物排放清单 (10^4 t/a)
- 表 6-19 重点行业 SO_2 的排放量和活动水平/ 10^4 t
- 表 6-20 重点行业 SO_2 排放因子和活动水平的概率分布**
- 表 6-21 SO_2 排放量与平均值的误差和相对不确定范围

图 6-1 2005 年北京周边五省市污染物排放量的空间分布

图 6-2 电力行业 SO_2 排放量的平均值和概率分布

图 6-3 水泥钢铁行业 SO_2 排放量的平均值与概率分布

图 6-4 焦化行业 SO_2 排放量的平均值与概率分布

表 6-1 电站锅炉排放因子 (kg/t)

Table 6-1 Emission factors for power plant boiler

污染物		TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	NO _x	CO	VOC
低硫煤	国华	0.12	0.1	0.09	4.96	6.76	0.69	1.17
	华能	0.47	0.4	0.34	4.04	2.72	0.5	1.17
大同煤	京能1~3	2.02	1.72	1.45	11.59	5.63	1.74	0.81
	京能4	0.75	0.64	0.54	11.59	5.63	1.74	0.81
	高井	5.36	4.57	3.86	16.12	6.04	1.74	0.81
	京丰	4.52	3.85	3.25	25.11	10.7	1.74	0.81
重油	二热	3.52	1.68	0.41	10.76	9.07	0.24	1.81

注：数据来源于“北京市大气污染现状和污染源研究”课题

表 6-2 工业锅炉排放因子 (kg/t)

Table 6-1 Emission factors for plant boiler

类别		TSP	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC
低硫煤	≥20t锅炉	1.48	1.21	4.05	3.44	7.71	3.11
大同煤		2.14	1.61	8.85	4.24	3.12	2.16
低硫煤	<20t锅炉	1.59	1.28	6.18	2.76	8.62	5.1
大同煤		2.7	1.96	11.06	3.94	5.26	4.53
低硫煤	茶浴炉	3.38	2.33	5.54	3.83	9.45	4.08
重油	(kg/t 油)	3.94	1.6	2.75	6.03	0.86	3.34
柴油	(kg/t 油)	0.31	0.31	2.24	2.92	0.78	2.13
液化石油气	(kg/km ³)	0.22	0.22	0.18	2.1	0.42	0.34
天然气	(kg/km ³)	0.14	0.14	0.18	1.76	0.35	——
焦炉煤气	(kg/km ³)	0.24	0.24	0.08	0.8	0.16	——

注：数据来源于“北京市大气污染控制对策研究”课题

表 6-3 居民面源排放因子 (kg/t)

Table 6-1 Emission factors for resident plane source

污染物		TSP	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC
民用小煤炉		0.71	0.31	1.47	0.5	78.05	1.51
低硫煤		3.67	2.51	3.6	1.83	12.43	3.67
公福灶	液化石油气 (kg/km ³)	0.22	0.22	0.18	2.1	0.42	0.34
	焦炉煤气 (kg/km ³)	0.24	0.24	0.08	0.8	0.16	——

注：数据来源于“北京市大气污染物来源分析”课题

表 6-4 氮肥 NH_3 排放因子 (kg/t)

Table 6-4 Ammonia emission factors of nitrogenous fertilizer

类别	中国			欧洲
	酸性稻田	石灰性稻田	旱田	
碳铵	19.5	39	—	—
尿素	7~10.8	12~30	12 (5~10cm处施肥)、30 (表面施肥)	10
硫酸铵	—	—	—	15
硝酸铵	—	—	—	10
硝酸铵钙	—	—	—	2

注：数据来源于《我国氨的排放量和时空分布》

表 6-5 动物源 NH_3 排放因子 (kg/a)

Table 6-5 Ammonia emission factors of animals

类别	Buijsman(1987)	Apsimon(1987)	Moller(1989)	Klaassen(1991)	Asman(1992)	平均值
牛	18.1	19.3	26.8	28.3, 12.8 (奶牛)	23.04	23.02
猪	2.8	2.86	6.3	5.03	—	4.25
羊	3.1	2.68	3.6	2.2	—	2.9
马	9.4	31.6	18.2	12.5	—	17.93
家禽	0.26	0.23	0.27	0.32	—	0.27

表 6-6 加油站 VOCs 排放因子 (kg/t)

Table 6-6 VOCs emission factors for gas station

类别	汽油	柴油
储罐呼吸 (kg/t)	0.16	—
卸油* 呼吸口排放 (kg/t)	1.22	0.02
非密接时卸油口排放 (kg/t)	1.08	0.007
机动车加油时油箱口排放 (kg/t)	2.49	0.048
总计 (kg/t)	4.95	0.075

表 6-7 化石燃料和秸秆燃烧 VOCs 排放因子 (kg/t)

Table 6-7 VOCs emission factors of fossil fuel and corp burning

燃料类型	煤 (kg/t)	燃料油 (kg/t)	人工煤气 (g/m^3)	液化石油气 (g/m^3)	天然气 (g/m^3)	秸秆/薪柴 (kg/t)
火力发电	0.15	0.13	0.00044	66	0.18	—
供热	0.18	0.19	0.00044	66	0.18	—
工商业消费	0.18	0.15	0.00044	66	0.18	—
城市生活消费	0.6	0.3	0.00044	66	0.18	—
农村消费	0.6	0.3	0.00044	66	0.18	5.3

注：数据来源于“区域大气污染物总量控制技术与示范研究”课题

表 6-8 机动车排放因子 (kg/km 辆)

Table 6-8 Emission factors for vehicles

污染物	PM ₁₀	NO _x	CO	VOC
大客车	0.146	21	106	13
小客车	0.0153	1.3	26.7	3.71
大货车	4.82	20	10	6
小货车	0.0537	6	53	9.29
大货拖挂	8.44	35	17.5	10.5
拖拉机	1.9	4	2	1.5
摩托车	1.15	0.1	17	5

注：数据来源于“北京市大气污染源分析”课题

表 6-9 北京市 2005 年各行业各种污染物排放清单 (10⁴t/a)

Table 6-9 Emission inventories of several air pollutants by different sectors in Beijing in 2005

种类	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
电厂	1.4	8.4	4.4	1.0	0.8	0
工业点源	4.4	4.2	2.5	8.1	3.6	0
锅炉面源	0.7	3.6	2.3	2.9	1.8	0
居民生活	0.3	1.4	0.7	2.3	1.3	0
工业扬尘	0.6	0	0	0	0	0
交通扬尘	4.0	0	0	0	0	0
裸地扬尘	0.3	0	0	0	0	0
料堆扬尘	0.1	0	0	0	0	0
施工扬尘	2.1	0	0	0	0	0
机动车排放	0.6	0	12.6	106.4	9.2	0
加油站	0	0	0	0	0.9	0
油库	0	0	0	0	0.8	0
有机溶剂	0	0	0	0	2.4	0
植物	0	0	0	0	6.4	0
人体	0	0	0	0	0	1.7
农业施肥	0	0	0	0	0	9.1
总量	14.6	17.5	22.5	120.7	27.2	10.9

表 6-10 北京市 2005 年各区县各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-10 Emission inventories of several air pollutants in different areas of Beijing in 2005

区县	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
东城	0.2	0.1	0.5	4.4	0.9	0.1
西城	0.2	0.05	0.7	6.0	1.2	0.1
崇文	0.1	0.03	0.5	4.2	0.6	0.1
宣武	0.2	0.3	0.8	5.6	0.9	0.1
朝阳	2.1	2.4	3.9	23.2	4.2	0.5
丰台	1.5	3.4	5.1	30.3	5.0	0.1
石景山	2.5	7.1	3.1	6.6	1.6	0.1
海淀	1.3	0.6	1.6	14.6	2.2	0.3
门头沟	0.5	0.5	0.4	1.6	1.1	0.1
房山	1.2	1.1	1.4	4.1	2.4	0.6
通州	0.9	0.5	0.8	3.9	0.7	1.4
顺义	0.8	0.2	0.5	1.8	0.6	2.4
昌平	0.8	0.4	0.9	2.0	0.9	0.9
大兴	0.9	0.2	1.1	7.9	0.9	2.2
怀柔	0.5	0.2	0.4	1.3	1.1	0.5
平谷	0.2	0.2	0.3	1.0	0.5	0.7
密云	0.5	0.3	0.4	1.5	1.1	0.6
延庆	0.2	0.1	0.4	0.9	1.3	0.4
总量	14.6	17.5	22.5	120.7	27.2	10.9

表 6-11 天津市 2005 年各行业各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-11 Emission inventories of several air pollutants by different sectors in Tianjin in 2005

种类	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
电厂	2.0	12.0	8.6	1.0	1.7	0
工业点源	1.5	4.9	4.2	2.7	1.9	0
工业面源	1.3	3.0	2.7	2.6	1.3	0
居民生活	0.05	0.1	0.1	6.4	0.2	0
交通扬尘	8.1	0	0	0	0	0
裸地扬尘	1.8	0	0	0	0	0
施工扬尘	0.6	0	0	0	0	0
机动车	2.9	0	26.3	174.2	30.6	0
加油站	0	0	0	0	0.2	0
植物	0	0	0	0	8.1	0
动物	0	0	0	0	0	6.6
人体	0	0	0	0	0	1.2
农业施肥	0	0	0	0	0	5.6
总量	18.3	20.1	42.0	187.0	43.9	13.4

表 6-12 天津市 2005 年各区县各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-12 Emission inventories of several air pollutants in different areas in Tianjin in 2005

区县	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
和平区	0.5	0.05	1.3	12.0	2.0	0.1
河东区	1.1	1.0	2.7	19.4	3.3	0.1
河西区	1.1	0.6	2.6	20.5	3.6	0.1
南开区	1.0	0.2	2.4	22.0	3.7	0.1
河北区	0.8	0.3	2.2	17.7	3.0	0.1
红桥区	0.7	0.1	1.8	15.6	2.6	0.1
塘沽区	0.9	1.5	2.5	7.2	1.7	0.2
汉沽区	0.3	0.3	0.8	2.4	0.6	0.2
大港区	1.3	4.9	4.7	5.4	1.8	0.2
东丽区	1.7	3.3	3.6	5.1	1.7	0.3
西青区	0.6	0.8	1.5	4.6	1.1	0.6
津南区	0.8	0.6	1.5	6.0	1.4	0.4
北辰区	0.8	0.3	1.4	5.0	1.6	0.5
武清区	1.6	0.3	2.4	11.3	3.8	2.8
宝坻区	1.4	0.2	1.9	8.9	3.5	2.4
宁河县	0.8	0.3	1.5	5.1	1.3	1.2
静海县	1.3	0.6	1.8	7.2	3.3	1.6
蓟县	1.5	4.2	5.2	11.5	3.9	2.5
保税区	0.01	0.04	0.06	0.03	0.04	—
开发区	0.08	0.4	0.2	0.1	0.1	—
总量	18.3	20.1	42.0	187.0	43.9	13.4

表 6-13 河北省 2005 年各行业各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-13 Emission inventories of several air pollutants by different sectors in Hebei province in 2005

种类	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
电厂	33.1	130.2	55.2	12.6	5.9	0
工业点源	4.7	8.9	7.6	17.8	10.4	0
工业面源	40.3	32.4	13.6	27.5	24.9	0
居民生活	0.5	2.4	0.8	125.5	2.4	0
交通扬尘	20.6	0	0	0	0	0
裸地扬尘	16.4	0	0	0	0	0
施工扬尘	1.3	0	0	0	0	0
机动车	13.8	0	61.0	294.0	63.2	0
加油站汽油	0	0	0	0	1.0	0
加油站柴油	0	0	0	0	0.015	0
植物	0	0	0	0	54.7	0
人体	0	0	0	0	0	9.1
牲畜	0	0	0	0	0	53.3
农业施肥	0	0	0	0	0	49.9
总量	130.5	173.9	138.2	477.3	162.4	112.3

表 6-14 河北省 2005 年各市各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-14 Emission inventories of several air pollutants in different cities of Hebei province in 2005

城市	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
石家庄	16.8	40.8	24.6	92.6	25.5	20.8
保定	9.4	12.3	12.4	68.9	19.0	13.7
唐山	20.4	29.9	28.1	68.7	20.0	13.1
承德	6.4	7.6	6.9	16.5	23.4	5.3
沧州	6.6	2.8	5.0	40.5	10.3	10.6
邯郸	22.4	23.6	17.3	39.7	11.9	15.0
衡水	7.5	9.0	6.3	23.6	7.2	8.8
廊坊	6.0	4.3	8.2	33.4	9.1	6.5
秦皇岛	4.1	7.2	6.2	21.5	7.9	3.5
邢台	14.6	18.5	9.9	40.2	10.2	10.2
张家口	16.4	18.1	13.3	31.7	17.9	4.7
总量	130.5	173.9	138.2	477.3	162.4	112.3

表 6-15 山西省 2005 年各行业各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-15 Emission inventories of several air pollutants by different sectors in Shanxi province in 2005

种类	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
电厂	31.6	115.7	52.6	12.0	5.6	0
工业	22.1	29.5	46.1	45.3	43.1	0
居民生活	0.2	1.1	0.4	56.1	1.1	0
交通扬尘	12.7	0	0	0	0	0
裸地扬尘	14.3	0	0	0	0	0
施工扬尘	0.4	0	0	0	0	0
机动车	5.1	0	23.5	76.8	17.3	0
加油站	0	0	0	0	0.2	0
植物	0	0	0	0	53.5	0
人体	0	0	0	0	0	4.3
牲畜	0	0	0	0	0	13.9
农业施肥	0	0	0	0	0	12.9
总量	86.5	146.2	122.5	190.2	120.7	31.1

表 6-16 山西省 2005 年各市各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-16 Emission inventories of several air pollutants in different cities in Shanxi province in 2005

城市	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
太原	6.0	17.6	10.4	24.3	9.6	1.4
大同	14.1	37.4	15.1	17.9	9.3	3.0
阳泉	1.1	0.6	1.0	5.2	2.8	0.5
长治	9.7	12.7	8.7	18.2	11.9	3.4
晋城	4.8	6.2	6.4	11.3	6.2	1.5
朔州	8.0	14.8	9.0	7.7	4.4	2.6
忻州	12.7	8.0	4.1	13.3	10.1	3.7
吕梁	7.1	8.4	5.9	11.4	8.2	2.7
晋中	4.8	5.7	5.0	14.6	9.6	3.2
临汾	8.1	13.3	43.7	32.9	26.7	4.9
运城	10.1	21.7	13.3	33.3	21.9	4.1
总量	86.5	146.2	122.5	190.2	120.7	31.1

表 6-17 内蒙古 2005 年各行业各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-17 Emission inventories of several air pollutants by different sectors in Inner Mongolia in 2005

种类	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
电厂	31.6	69.9	53.0	4.1	8.1	0
工业	10.5	12.0	6.2	11.4	10.2	0
居民生活	0.1	0.5	0.2	27.1	0.5	0
交通扬尘	24.2	0	0	0	0	0
裸地扬尘	10.2	0	0	0	0	0
施工扬尘	0.2	0	0	0	0	0
机动车排放	2.2	0	5.5	26.0	7.1	0
加油站	0	0	0	0	0.4	0
植物	0	0	0	0	79.5	0
人体	0	0	0	0	0	1.3
牲畜	0	0	0	0	0	12.9
农业施肥	0	0	0	0	0	10.2
总量	79.0	82.4	64.9	68.6	105.8	24.4

表 6-18 内蒙古 2005 年各市各种污染物排放清单 (10^4t/a)

Table 6-18 Emission inventories of several air pollutants in different cities in Inner Mongolia in 2005

城市	PM ₁₀	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃
呼和浩特	8.8	9.3	10.2	11.3	11.7	4.7
包头	8.6	13.2	10.0	7.3	6.8	—
赤峰	16.5	14.7	9.8	22.7	40.8	11.6
乌兰察布	14.3	7.7	5.3	17.9	9.4	4.4
锡林郭勒	13.9	1.3	1.3	7.2	32.9	3.7
乌海	1.9	7.5	3.3	0.3	0.5	—
阿拉善	1.3	5.1	2.3	0.2	0.3	—
通辽	2.2	4.3	3.6	0.3	0.6	—
呼伦贝尔	3.9	2.8	6.5	0.5	1.0	—
兴安盟	0.08	0.08	0.13	0.01	0.02	—
鄂尔多斯	6.8	12.7	11.4	0.9	1.7	—
巴彦淖尔	0.6	3.8	1.1	0.1	0.2	—
总量	79.0	82.4	64.9	68.6	105.8	24.4

表 6-19 重点行业 SO₂ 的排放量和活动水平/ 10^4t Table 6-19 Amounts of SO₂ emitted and their activity levels in the four main sectors

行业	电力	水泥	炼钢	炼铁	焦化
排放量 SO ₂ / 10^4t	191.49	1.55	3.25	0.6	0.7
活动水平 燃煤量/ 10^4t	10200.55	—	—	—	—
产品产量/ 10^4t	1898.16*	1499.04	1748.65	528.05	352.57

*发电量/亿千瓦时

表 6-20 重点行业 SO₂ 排放因子和活动水平的概率分布**Table 6-20 Probability distributions of SO₂ emission factors and their activity levels in the four main sectors

行业	电力	水泥	炼钢	炼铁	焦化
排放因子 SO ₂ /kg/t产品*	(12.39, 26.87)	(0.69, 1.71)	(1.23, 2.53)	(0.97, 1.47)	(0.46, 3.95)
活动水平 燃煤量/%	(-4.94, 18.85)	—	—	—	—
产品产量/%	(0.14, 14.99)	(1.01, 22.18)	(2.55, 21.89)	(2.48, 21.41)	(2.54, 12.95)

* 电力行业指消耗每吨煤所排放的污染物的量

** 在 90% 的置信区间下, SO₂ 排放因子的取值范围和相应行业活动水平围绕经济年鉴值的百分比取值范围

表 6-21 SO₂ 排放量与平均值的误差和相对不确定范围Table 6-21 Uncertainty of the amounts of SO₂ emitted and its uncertain range in different sectors

行业	电力	水泥	炼钢	炼铁	焦化
相对误差/%	-10.9	-22.5	-11.6	-16.3	-17.1
比值	0.89	0.77	0.88	0.84	0.83
不确定范围/%	(-37.5, 38.8)	(-43.1, 43.8)	(-34.6, 36.2)	(-21.8, 23.2)	(-78.3, 79.6)

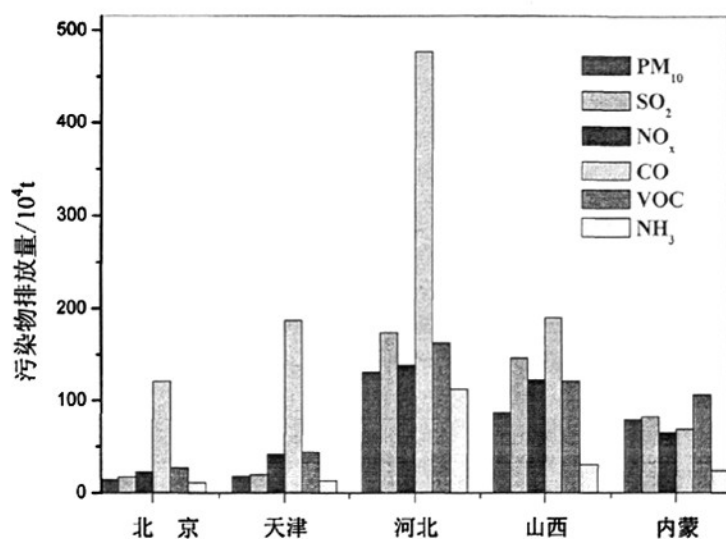
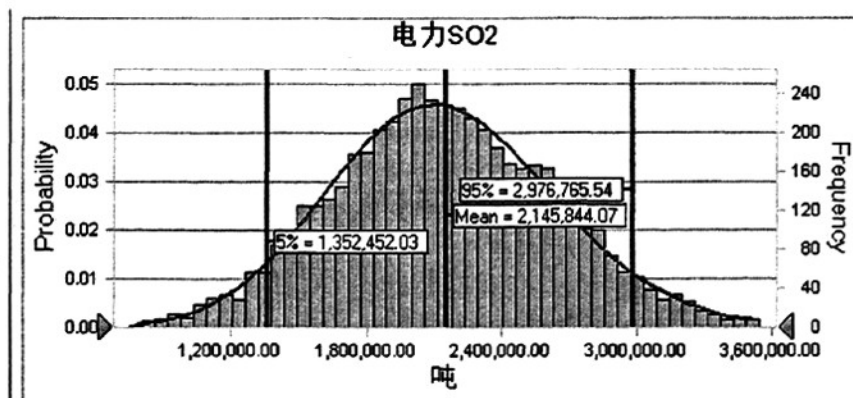
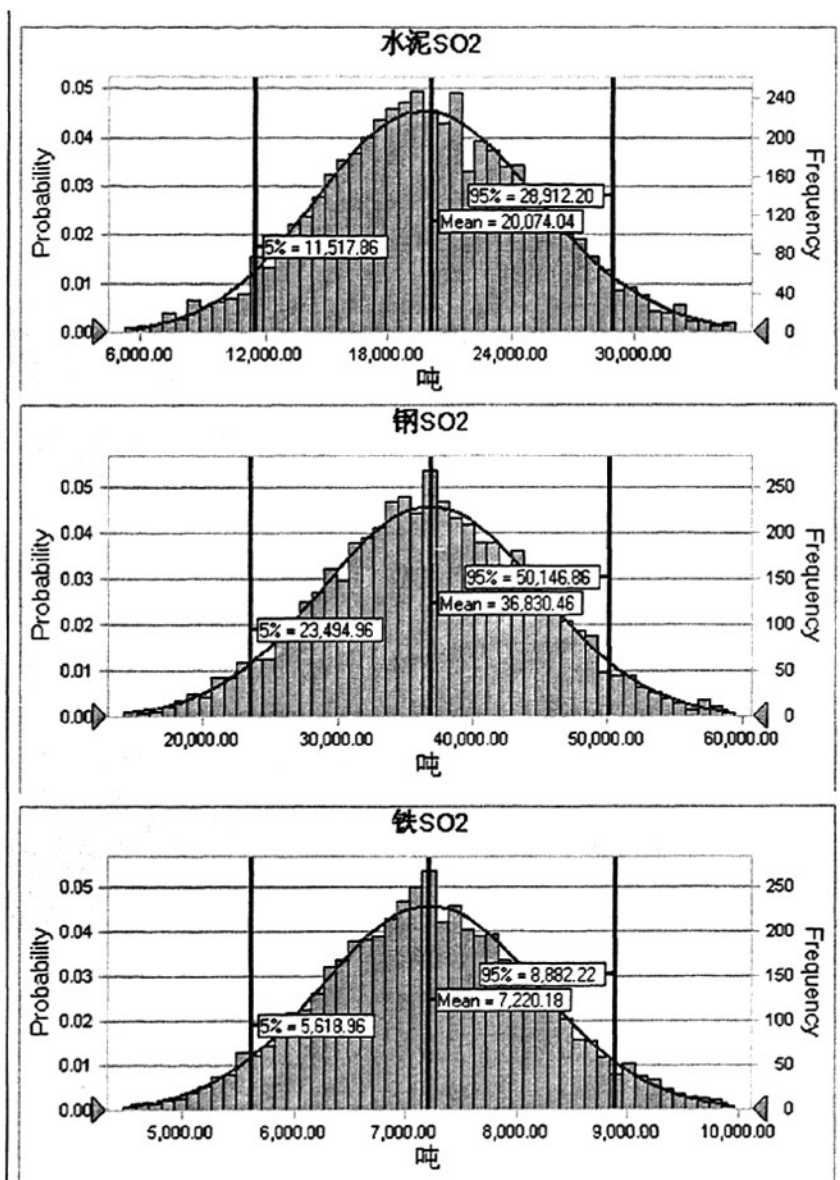


图 6-1 2005 年北京周边五省市污染物排放量的空间分布

Fig.6-1 Spatial variations of the amounts of air pollutants emitted in and around Beijing in 2005

图 6-2 电力行业 SO₂ 排放量的平均值和概率分布Fig. 6-2 Average and probability distribution of the amounts of SO₂ emitted in power plants

图 6-3 水泥钢铁行业 SO₂ 排放量的平均值与概率分布Fig. 6-3 Average and probability distribution of the amounts of SO₂ emitted in cement and steel plants

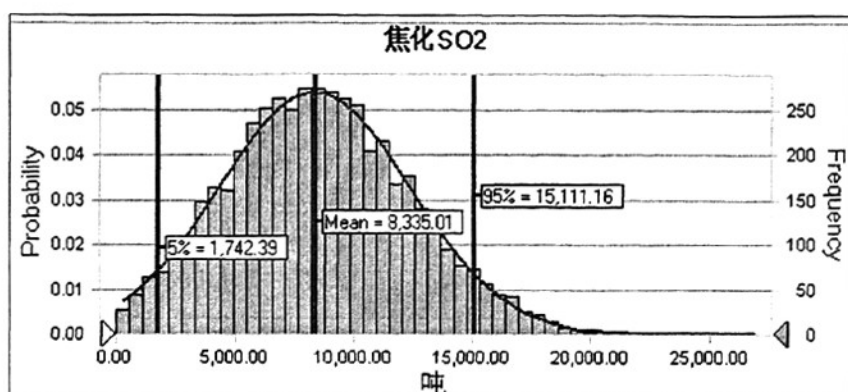


图 6-4 焦化行业 SO₂ 排放量的平均值与概率分布

Fig. 6-4 Average and probability distribution of the amounts of SO₂ emitted in coke and chemical plants

第七章 结论与展望

7.1 结论

1. 矿物气溶胶是北京大气颗粒物中最重要的成分之一, 占 TSP 的 32-67%, $PM_{2.5}$ 的 10-70%, 表现出强烈的季节变化。在沙尘暴期间, 矿物气溶胶在 TSP 和 $PM_{2.5}$ 中分别高达 74% 和 90%。矿物气溶胶外来源的贡献量冬季和春季远高于夏季和秋季。在春季 TSP 中达 62% (38-86%), $PM_{2.5}$ 中达 76% (59-93%); 在冬季 TSP 中占 69% (52-83%), $PM_{2.5}$ 中占 45% (7-79%)。相比之下, 在夏季和秋季, 仅占到~20%。然而, 在沙尘暴期间竟高达 97%, 成为北京大气颗粒物的最重要的来源。硫酸盐气溶胶主要存在于细粒子 $PM_{2.5}$ 中, 且相当一部分来自长距离传输途中, SO_2 在矿物气溶胶表面发生反应形成的硫酸盐。矿物气溶胶在适宜的气象条件下, 对硫酸盐的形成有正向影响。硝酸盐相当一部分存在于粗颗粒 TSP 中, 且主要来自当地污染源。矿物气溶胶在适宜的气象条件下, 对 NO_2 在大气中发生均相氧化反应生成 HNO_3 , 随后又在矿物气溶胶表面发生中和反应生成硝酸盐有重要的影响。硝酸盐的浓度随矿物气溶胶浓度的增加而增加。铵盐主要存在于细粒子 $PM_{2.5}$ 中, 且主要来自当地污染源。矿物气溶胶与铵盐之间存在着正相关性, 且对铵盐的形成有正向影响。

2. 北京地面扬尘中 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb 和 Cd 是主要污染元素。 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 是主要离子。Al、Ti、Sc、Co 和 Mg 主要来源于地壳源, Cu、Zn、Ni 和 Pb 主要来源于交通排放和煤燃烧, Fe、Mn 和 Cd 主要来源于工业排放、煤燃烧和油燃烧。 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于建筑活动、建筑材料和二次气粒转化, Cl^- 和 Na^+ 主要来源于工业废水处理和化学工业排放, NO_3^- 和 K^+ 主要来源于机动车排放、 NO_x 的光化学反应和生物质燃烧。北京地区矿物气溶胶的本地源, 即地面扬尘, 在不同季节的贡献量分别为 2002 年春季约 30%, 2002 年夏季约 70%, 2003 年秋季约 80%, 2002 年冬季约 20%。地面扬尘中一些主要元素 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb、Fe、Mn 和 Cd 的污染水平分别达 76%、87%、75%、80%、82%、90%、45%、51% 和 94%, 它们对 PM_{10} 中相应元素的贡献率分别为 20%~45%、5%~18%、4%~50%、2%~46%、4%~52%、5%~20%、30%~60%、20%~40% 和 2%~25%。来自交通活动和建筑活动的地面扬尘是北京大气颗粒物污染的重要来源之一。

3. 矿物气溶胶、二次无机气溶胶和有机气溶胶是气溶胶的三个重要组成部分, 在中国北方和东部地区表现出重要的空间分布。气溶胶在中国北方和东部地区长距离传输中, 矿物气溶胶的浓度随传输距离的增加而减少, 二次无机气溶胶和有机气溶胶却随传输距离的增加而出现不同程度的增加。沙尘暴不仅携带了大量的矿物沙尘, 而且还携带了二次无机气溶胶和有机气溶胶, 并对广大的下游地区产生重要的影响。矿物气溶胶与二次无机气溶胶和有机气溶胶之间存在着很好的相关性, 在适当的气象条件下矿物气溶胶对它们的形成有重要的影响。矿物气溶胶主要来源于地面扬尘、建筑扬尘和长距离传输的尘。二次无机气溶胶, 如硫酸盐、硝酸盐和铵盐, 和有机气溶胶主要存在于细颗粒物中。二次无机污染气溶胶主要来源于煤燃烧、化石燃料燃烧、以及机动车排放所产生的气态污染物的各种物理化学转化过程, 部分来源于长距离传输的尘。有机气溶胶主要来源于煤燃烧、化石燃料燃烧、机动车排放、生物质燃烧和化学转化过程, 部分来源于长距离传输的尘。

4. 北京市污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $14.6 \times 10^4 t$, SO_2 为 $17.5 \times 10^4 t$, NO_x 为 $22.5 \times 10^4 t$, CO 为 $120.7 \times 10^4 t$, VOC 为 $27.2 \times 10^4 t$, NH_3 为 $10.9 \times 10^4 t$ 。天津市污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $18.3 \times 10^4 t$, SO_2 为 $20.1 \times 10^4 t$, NO_x 为 $42.0 \times 10^4 t$, CO 为 $187.0 \times 10^4 t$, VOC 为 $43.9 \times 10^4 t$, NH_3 为 $13.4 \times 10^4 t$ 。河北省污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $130.5 \times 10^4 t$, SO_2 为 $173.9 \times 10^4 t$, NO_x 为 $138.2 \times 10^4 t$, CO 为 $477.3 \times 10^4 t$, VOC 为 $162.4 \times 10^4 t$, NH_3 为 $112.3 \times 10^4 t$ 。山西省污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $86.5 \times 10^4 t$, SO_2 为 $146.2 \times 10^4 t$, NO_x 为 $122.5 \times 10^4 t$, CO 为 $190.2 \times 10^4 t$, VOC 为 $120.7 \times 10^4 t$, NH_3 为 $31.1 \times 10^4 t$ 。内蒙古自治区污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $79.0 \times 10^4 t$, SO_2 为 $82.4 \times 10^4 t$, NO_x 为 $64.9 \times 10^4 t$, CO 为 $68.6 \times 10^4 t$, VOC 为 $105.8 \times 10^4 t$, NH_3 为 $24.4 \times 10^4 t$ 。工业点源和交通扬尘对 PM_{10} 的贡献最大, 电厂源对 SO_2 的贡献最大, 机动车排放对 NO_x 、CO 和 VOC 的贡献最大, 牲畜和农田施肥对 NH_3 的贡献最大。

5. 北京周边五省市污染源共向大气排放 PM_{10} 为 $328.9 \times 10^4 t$, SO_2 为 $440.1 \times 10^4 t$, NO_x 为 $390.1 \times 10^4 t$, CO 为 $1043.9 \times 10^4 t$, VOC 为 $460.0 \times 10^4 t$, NH_3 为 $192.0 \times 10^4 t$ 。河北省对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 、VOC 和 NH_3 的贡献最大, 山西省次之, 随后依次为内蒙古自治区、天津市, 北京市贡献最小; 对 CO, 河北省贡献最大, 随后依次为山西省、天津市、北京市, 内蒙古自治区贡献最小。

6. 电力行业, SO_2 排放量的不确定范围在-37.5%-38.8%之间, 排放量接近平均值; 水泥行业, SO_2 排放量的不确定范围在-43.1%-43.8%之间, 排放量略偏离平均值; 钢铁行业, SO_2 排放量的不确定范围炼钢在-34.6%-36.2%之间, 炼铁在-21.8%-23.2%之间, 且排放量与平均值较为接近; 焦化行业, SO_2 排放量的不确定范围落在-78.3%-79.6%之间, 排放量较接

近平均值。

7.2 展望

1. 本文对大气颗粒物的研究主要集中在矿物元素和无机离子方面, 较少涉及有机气溶胶。由于有机气溶胶是大气颗粒物的重要组成部分之一, 它对全面了解北京大气颗粒物的组成、来源以及气溶胶的转化机制都具有非常重要的意义, 因此要加强有机组分的研究。

2. 气溶胶中二次组分形成机制的研究还有待进一步深入。可通过实时在线监测气溶胶中无机和有机组分的浓度, 结合气体和气象数据, 更准确地研究二次组分的形成机制。同时还可以通过实验室模拟实验, 测定不同条件下, 前体物在不同土壤沙尘颗粒物表面上的反应产物、反应速率等, 以推测其转化机理。

3. 北京周边五省市区域污染源涉及的范围广、机构复杂, 源和污染物种类较多, 因而给基础数据的收集带来一定的难度。尽管我们已做了很大的努力, 与各省市环保局合作, 同时又加强了与各地市统计局的合作, 但仍感数据不全, 有些数据还存在缺失的情况, 特别是内蒙, 数据相对较少。为此, 还需加大与相关部门的联系和沟通。

参 考 文 献

- 1 Fan, X. B., Okada, K., Niimura, N., Kai, K.; Arao, K., Shi, G. Y., Qin, Y., Mitsuta, Y. Mineral particles collected in China and Japan during the same Asian dust-storm event. *Atmospheric Environment*, 1996, 30 (2): 347-351.
- 2 Akimoto, H. Global air quality and pollution. *Science*, 2003, 302(5651): 1716-1719.
- 3 张秀宝, 高伟生, 应龙根. 大气环境污染概论, 中国环境科学出版社 北京, 1989, 32.
- 4 Giorgi, F., Bi, X., Qian, Y. Direct radiative forcing and regional climatic effects of anthropogenic aerosols over East Asia: a regional coupled climate-chemistry/aerosol model study. *Journal of geophysical research [atmospheres]*, 2002, 107(D20): AAC7/1-AAC7/18.
- 5 Giorgi, F., Bi, X., Qian, Y. Indirect vs direct effects of anthropogenic sulfate on the climate of East Asia as simulated with a regional coupled climate-chemistry/aerosol model. *Climate change*, 2003, 58(3): 345-376.
- 6 Xu, Q. Abrupt change of the mid-summer climate in central east China by the influence of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(30): 5029-5040.
- 7 Groblicki, P. J., Wolff, G. T., Countess, R. J. Visibility-Reducing species in the Denver "Brown cloud" — I. Relationships between extinction and chemical composition. *Atmospheric Environment*, 1981, 15(22): 2473-2484.
- 8 Countess, R. J., Wolff, G. T., Cadle, S. H. The Denver winter aerosol: a comprehensive chemical characterization. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1980, 30(11): 1194-1200.
- 9 Christoferou, C. S., Salmon, L. G., Hannigan, M. P., et al. Trends in fineparticle concentration and chemical composition in southern California. *Journal of The Air & Waste Management Association*, 2000, 50: 43-53.
- 10 Conner, W. D., Bennett, R. L., Weathers, W. S., et al. Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1991, 41(2): 154-160.
- 11 Chan, Y. C., Simpson, R. W., McTainsh, G. H., et al. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 1997, 31:

- 3773-3785.
- 12 Hidy, G. M., Wolf, Martinus E. Aerosols and climate: anthropogenic emissions and trends for 50 years. *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 1997, 102(D10): 11113-11121.
 - 13 Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., et al. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine*, 1993, 329: 1753-1759.
 - 14 Pope, C. A. III, Bates, D. V., Raizenne, M. E. Health effects of particulate air pollution: time for reassessment? *Environmental Health Perspective*, 1995, 103(5): 472-480.
 - 15 Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., et al. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 1996, 383: 495-501.
 - 16 Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., et al. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, 2000, 407: 695-702.
 - 17 Zhuang, G. S., Yi, Z., Duce, Robert A., et al. Link between iron and sulfur cycles suggested by detection of iron(II) in remote marine aerosols. *Nature*, 1992, 355(6360): 537-539.
 - 18 庄国顺, 郭敬华, Zhou, Q., et al. 核分析技术在大气环境研究中的重要作用. *核技术*, 2001, 24(9): 770-775.
 - 19 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响. *科学通报*, 2001, 46(3): 191-197.
 - 20 Zhuang, G. S., Guo, J. H., Yuan, H., et al. The compositions, sources, and size distribution of the storm from China in spring of 2000 and its impact on the global environment. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(11): 895-901.
 - 21 Zhuang, G. S., Huang, R. H., Wang, M. X., et al. Great progress in study on aerosol and its impact on the global environment. *Progress in Natural Science*, 2002, 12 June: 407-413.
 - 22 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 大气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制. *科学通报*, 2003, 48(4): 313-319.
 - 23 Zhuang, G. S., Guo, J. H., Yuan, H., et al. Coupling and feedback between iron and sulphur in air-sea exchange. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(8): 1080-1086.
 - 24 Arndt, R. L., et al. SO₂ emissions and sectorial contributions to sulfur deposition in Asia. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 1553-1572.
 - 25 Barth, M. C., Church, A. T. Regional and global distributions and lifetimes of sulfate

- aerosols from Mexico City and southeast China. *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 1999, 104(D23): 30231-30239.
- 26 Gao, Y., Arimoto, R., duce, R. A., et al. Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea. *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 1996, 101(D7): 12601-12611.
- 27 Elliott, Scott, Blake, Donlad, R., Duce, Robert, A., et al. Motorization of China implies changes in Pacific air chemistry and primary production. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24(21):2671-2673.
- 28 Uematsu, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Chen, L., Merrill, J. T., McDonald, R. L. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88 (C9): 5343-5352.
- 29 Gao, Q. X., Li, L. J., Zhang, Y. G., et al. Studies on the spring time dust storm of China. *China Environmental Science*, 2000, 20(6): 495-500. (in Chinese)
- 30 Husar, R. B., Tratt, D. M., Schichtel, B. A., et al. The Asian Dust Events of April 1998. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 18317-18330.
- 31 Zhang, R. J., Wang, M. X., Pu, Y. F., et al. Analysis on the chemical and physical properties of "2000, 4, 6" super dust storm in Beijing. *Climatic and Environmental Research*, 2000, 5: 259-266.
- 32 Lin, T. H. Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 5873-5882.
- 33 Murayama, T., Sugimoto, N., Uno, I., et al. Ground-based network observation of Asian dust events of April 1998 in East Asia. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 18345-18359.
- 34 Yi, S. M., Lee, E. Y., Holsen, T. M. Dry deposition fluxes and size distributions of heavy metals in Seoul, Korea during yellow-sand events. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 35: 569-576.
- 35 Chun, Y., Kim, J., Choi, J. C., et al. Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2715-2721.
- 36 Ma, C. J., Kasahara, M., Höller, R., et al. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust storm period. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2707-2714.

- 37 Uematsu, M., Yoshikawa, A., Muraki, H., et al. Transport of mineral and anthropogenic aerosols during a Kosa event over East Asia. *Journal of Geophysical Research*, 2002,107: AAC3-1-AAC3-7.
- 38 Perry, K. D., Cahill, T. A., Schnell, R. C., et al. Long-range transport of anthropogenic aerosols to the National Oceanic and Atmospheric Administration baseline station at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 18521-18533.
- 39 Tratt, D. M., Frouin, R. J., Westphale, D. L. April 1998 Asian dust event: A southern California perspective. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 18371-18379.
- 40 Winchester, J. W., Lu, W. X., Ren, L. X., Wang, M. X., Willy, M. Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China. *Atmospheric Environment*, 1981,15(6): 933-937.
- 41 Winchester, J. W., Bi, M. T. Fine and coarse aerosol composition in an urban setting: a case study in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 1984, 18(7): 1399-409.
- 42 Wang, M. X., Ren, L. X., Lu, W. X., Chen, J. X. Z., X.Z., Che, J. M. Element concentrations and their particle size distributions in aerosols over Beijing in January. *Daqi Kexue*, 1986, 10 (1): 46-54.
- 43 Dockery, D. W.; Pope, C. A., Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of public Health*, 1994, (15): 107-132.
- 44 Schwartz, J.; Dockery, D. W.; Neas, L. M., Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of Air and Waste Management Association*, 1996, (46): 927-939.
- 45 Zhang, Z. Q., Friedlander, S. K. A Comparative Study of Chemical Databases for Fine Particle Chinese Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (22): 4687-4694.
- 46 He, K. B., Yang, F. M., Ma, Y. L., Zhang, Q., Yao, X. H., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(29): 4959-4970.
- 47 Yao, X. H., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K. B., Ye, B. M. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(26): 4223-4234.
- 48 Yao, X. H., Lau, A. P. S., Fang, M., Chan, C. K., Hu, M. Size distributions and formation of

- ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 2 - dicarboxylic acids. *Atmospheric Environment*, 2003, 37 (21): 3001-3007.
- 49 Yao, X. H., Lau, A. P. S., Fang, M., Chan, C. K., Hu, M. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1 - inorganic ions. *Atmospheric Environment*, 2003, 37 (21): 2991-3000.
- 50 Wang, G. H., Huang, L. M., Gao, S. X., Gao, S. T., Wang, L. S. Characterization of water-soluble species of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols in urban area in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(8): 1299-1307.
- 51 Wang, G. H., Wang, H., Yu, Y. J., Gao, S. X., Feng, J. F., Gao, S. T., Wang, L. S. 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(21): 2893-2902.
- 52 Yang, H., Yu, J. Z., Ho, S. S. H., Xu, J. H., Wu, W. S., Wan, C. H., Wang, X. D., Wang, X. R., Wang, L. S. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $PM_{2.5}$ in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 2005, 39 (20): 3735-3749.
- 53 Hu, M., He, L. Y., Zhang, Y. H., Wang, M., Kim, Y. P., Moon, K. C. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(38): 5853-5859.
- 54 Louie, P. K. K., Chow, J. C., Chen, L. W. A., Watson, J. G., Leung, G., Sin, D. W. M. $PM_{2.5}$ chemical composition in Hong Kong: Urban and regional variations. *Science Of The Total Environment*, 2005, 338 (3): 267-281.
- 55 Lam, K. S., Cheng, Z. L., Kot, S. C., Tsang, C. W. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. II. Environmental behavior of trace elements during the April 1995 to April 1996. *Journal Of Environmental Sciences-China*, 2004, 16(2): 212-221.
- 56 Yu, J. Z., Tung, J. W. T., Wu, A. W. M., Lau, A. K. H., Louie, P. K. K., Fung, J. C. H. Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hong Kong PM_{10} . *Atmospheric Environment*, 2004, 38(10): 1511-1521.
- 57 Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J. C., Chow, J. C., Yao, X. H. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong kong. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(1): 31-39.
- 58 Ho, K. F., Lee, S. C., Yu, J. C., Zou, S. C., Fung, K. Carbonaceous characteristics of

- atmospheric particulate matter in Hong Kong. *Science Of The Total Environment*, 2002, 300(1-3): 59-67.
- 59 Louie, P. K. K., Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, A., Sin, D. W. M., Lau, A. K. H. Seasonal characteristics and regional transport of $PM_{2.5}$ in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(9): 1695-1710.
- 60 Pathak, R. K., Louie, P. K. K., Chan, C. K. Characteristics of aerosol acidity in Hong kong. *Atmospheric Environment*, 2004, 38 (19): 2965-2974.
- 61 Pathak, R. K., Yao, X. H., Lau, A. K. H., Chan, C. K. Acidity and concentrations of ionic species of $PM_{2.5}$ in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(8): 1113-1124.
- 62 Man, C. K., Shih, M. Y. Identification of sources of PM_{10} aerosols in Hong Kong by wind trajectory analysis. *Journal Of Aerosol Science*, 2001, 32(10): 1213-1223.
- 63 汪安璞, 杨淑兰, 沙因. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征. *环境化学*, 1996, 15(6): 487-495.
- 64 Bérubé K A, Jones T P, Williamson B J, et al. Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for assessing biological activity. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(10): 1599-1614.
- 65 Ma C J, Kasahara M, Höller R, et al. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust-storm period. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2707-2714.
- 66 Ramsden A.R. and Shiraoka M. Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal-fired power stations by a combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis. *Atmos. Environ.*, 1982, 16: 2191-2206.
- 67 杨绍晋, 杨亦男, 钱琴芳, 等. 京津地区大气颗粒物的表征及来源鉴别. *环境科学学报*, 1987, 7(4): 411-422.
- 68 叶汝求, 王学贞, 仁宇征. 应用扫描电镜研究沈阳地区气溶胶颗粒特征. *环境科学*, 1987, 6(2): 1-7.
- 69 叶汝求, 李永泉, 王学贞. 扫描电镜—聚类分析研究广州地区气溶胶颗粒特征. *环境化学*, 1992, 11(6): 14-20.
- 70 杨绍晋, 周明煜, 西太平洋上空气溶胶的来源及其化学特征的研究, *环境科学学报*, 1993, 13(2): 135-142.
- 71 董金泉, 杨绍晋. 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究. *环境化学*, 1998, 17(1): 38-44.

- 72 陈明华, 陈静森, 李德. 上海市大气颗粒物高浓度区污染物的源解析. 上海环境科学, 1997, 16(10): 15-17.
- 73 Kenneth A. Rahn and Douglas H. Lowenthal, Elemental Tracers of Distant Regional Pollution Aerosols, *Science*, 1984, 223: 132-139.
- 74 Kenneth A. Rahn and Douglas H. Lowenthal. Pollution Aerosol in the Northeast: Northeastern-Midwestern Contributions, *Science*, 1985, 228: 275-284.
- 75 H. Van Malderen, R. Van Grieken, N.V. Bufetov and K.P. Koutzenogii. Chemical characterization of individual aerosol particles in Central Siberia, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 312-321.
- 76 朱利中, 松下秀鹤. 空气中多环芳烃的研究现状. 环境科学进展, 1997, 5(5): 18-29.
- 77 Riley J.P, Chester R, Duce R.A. *Chemical Oceanography Vol.10: SEAREX: The Sea/Air Exchange Program* 1989, 404 pp. Academic Press.
- 78 Arimoto R, Duce R A, Savioe D L, et al. Trace Elements in Aerosol Particles from Bermuda and Barbados: concentration, sources and relationships to aerosol sulfate, *Journal of Atmosphere Chemistry*, 1992, 14 (1-4): 439-457.
- 79 Duce R A, Hoffman G L, Ray B J, et al. Trace metals in the marine atmosphere: sources and fluxes, In: Winelom H, Duce R A, eds. *Marine Pollutant Transfer* Lexington Books, Lexington, Mass, 1976, 77-120.
- 80 Rodhe H, Soederlund R, Ekstedt. J. Deposition of Airborne Pollutants on the Baltic. *Ambio*, 1980, 9: 168-173.
- 81 Dulac F, Buat-Menard P, Arnold M, et al. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean Sea 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. *J Geophys. Res.*, 1987, 92: 8437-453.
- 82 Duce R A. Chemical exchange at the air-coastal sea interface. In: Mantoura R F C, Martin J M, Wollast R, eds. *Ocean Margin Processes in Global Change*. John Wiley & Sons, 1991, 92-109.
- 83 Bergametti G, Dutor A L, Buat-Menard P, et al. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus*, 1989, 41B: 353-361.
- 84 Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. Input of atmospheric trace elements and mineral matter

- to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year . J Geophys Res, 1992, 97: 3767-3777.
- 85 Injuk J, Grieken Rvan. Atmospheric concentrations and deposition of heavy metals over the North Sea: A literature review. J Atmos. Chem., 1995, 20: 1179-1212.
 - 86 Gesamp (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution) Working Group 14 . The atmospheric input of trace species to the world ocean. Rep. Stud 38, Geneva: World Meteorol Organ, 1989,106.
 - 87 Reggie, Royston. China's Dust Storms Raise Fears of Impending Catastrophe. National Geographic News, USA 2001, 1.
 - 88 Uematsu, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., et al. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. J. Geophy. Res., 1983, 88:5343-5352.
 - 89 Zhuang, G. S., Yi, Zhen, Duce, R. A., et al. Chemistry of iron in marine aerosols. Global Biogeochemical Cycles, 1992, 6(2): 161-173.
 - 90 Zhuang, G. S., Duce, R. A. The adsorption of dissolved iron on marine aerosol particles in surface waters of the open ocean. Deep-Sea Res. Part I, 1993, 40(7): 1413-1429.
 - 91 Zhuang, G. S., Yi, Zhen, Wallace, Gordon T. Iron(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment. Mar. Chem., 1995, 50(1-4): 41-50.
 - 92 肖辉. 东亚地区沙尘气溶胶影响硫酸盐形成的模式评估. 大气化学, 1998, 22(3): 343-353.
 - 93 Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. J. Geophys. Res., 1996,101(D17): 22869-22889.
 - 94 Zhang, Y., Sunwoo, Y., Kotamarthi, V., et al. Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of dust on particulate nitrate and ozone formation. J. Appl. Meteor., 1994, 33: 813-824.
 - 95 U. S. Environmental Protection Agency. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Rep AP-42, Research Triangle Park N. C., 1996.
 - 96 Jacob D J, Crawford J H, K Elb M M, et al. Transport and Chemical Evolution Over the Pacific(Trace-P) Mission: Design, Execution and First Results J Geophys Res., 2003,108(D20): 9000.
 - 97 J. G. J., Bouwman, Van Der Maas, C. W. M., et al. Description Of Edgar Version 2.0, Rivm

- Report No. 771060 002, 2006, Bilthoven, The Netherlands.
- 98 David G. Streets, Nancy Y. Tsaia, Hajime Akimotob. Sulfur Dioxide Emissions in Asia in the Period 1985~1997. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(26): 4413-4424.
- 99 Alan M. Jonesa, Roy M. Harrison. Estimation of the Emission Factors of Particle Number and Mass Fractions from Traffic at a Site where Mean Vehicle Speeds Vary Over Short Distances. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(37):7125-7137.
- 100 R. Berkowicz, M. Winther, M. Ketzel. Traffic Pollution Modelling and Emission Data. *Environmental Modeling & Software*, 2006, 21(4): 454-460.
- 101 R. Cook, J. S. Toumab, A. Beidlerc, M. Strumd. Preparing Highway Emissions Inventories for Urban Scale Modeling: A Case Study in Philadelphia. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 2006, 11(6):396-407.
- 102 Rakesh B. Singh¹, James J. Sloan. A High-Resolution NO_x Emission Factor Model for North American Motor Vehicles. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(27):5214-5223.
- 103 Ranil Dhammapala, Candis Claiborna, Jorge Jimenez, et al. Emission Factors of Pahs, Methoxyphenols, Levoglucosan, Elemental Carbon and Organic Carbon From Simulated Wheat and Kentucky Bluegrass Stubble Burns. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(12): 2660-2669.
- 104 田贺忠, 郝吉明, 陆永琪, 朱天乐. 中国氮氧化物排放清单及分布特征. *中国环境科学* 2001, 21(6): 493-497.
- 105 蒋靖坤, 郝吉明, 吴烨等. 中国燃煤汞排放清单的初步建立. *环境科学*, 2005, 26(2):34-39.
- 106 宋翔宇, 谢绍东. 中国机动车排放清单的建立. *环境科学*, 2006, 27(6):1041-1045.
- 107 张强, Zbigniew Klimont, David G. Streets, 霍红, 贺克斌. 中国人为源颗粒物排放模型及 2001 年排放清单估算. *自然科学进展*, 2006, 16(2): 223-231.
- 108 赵斌, 马建中. 天津市大气污染源排放清单的建立. *环境科学学报*, 2008, 28(2): 368-375.
- 109 B.Lim, Pierre boileau. Method: For Assessment of Inventory Data Quality: Issues for an IPCC Export Meeting. *Environmental Science & Policy*, 1999, (2): 221-227.
- 110 IPCC/OECD/IEA. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. Paris: OECD, 2000.

- 111 Wilfried Winiwarter, Kristin Rypdal. Assessing the Uncertainty Associated with National Greenhouse Gas Emission Inventories: A Case Study for Austria. *Atmospheric Environment*, 2001, (35): 5425-5440a.
- 112 Suvi Monni, Sanna Syri, Ilkka Savolainen. Uncertainties in the Finnish Greenhouse Gas Emission Inventory. *Environmental Science & Policy*, 2004, (7): 87-98.
- 113 Rypdal, K. Evaluation of Uncertainty in the Norwegian Emission Inventory. Report 99: 01, Norwegian Pollution Control Authority, Oslo, Norway.
- 114 Rypdal, K., Zhang, L.C. Uncertainties in the Norwegian Greenhouse Gas Emission Inventory. Report, 2000, 13, Statistics Norway, Oslo-Kongsvinger, Norway.
- 115 Rypdal, K., Flugsrud, K. Sensitivity Analysis as a Tool for Reducing Uncertainties in Greenhouse Gas Emission Inventories. *Environmental Science and Policy*, 2001, 4: 117-135.
- 116 Rypdal, K., Winiwarter, W. Uncertainties in greenhouse gas inventories Evaluation, Comparability and Implications. *Environmental Science and Policy*, 2001, 4(2-3): 107-116.
- 117 EIA, 2003. Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2001. Executive Summary. DOE/EIA-0573(2001/ES). EIA, Washington DC.
- 118 U. S. Environmental Protection Agency. Emissions Factor Uncertainty Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, 2007.
- 119 Van Aardenne, J. A. Uncertainties in Emission Inventories. Wageningen University, The Netherlands, 2002.
- 120 D.G. Streets, T.C. bond, G.R. Carmichael et al. An Inventory of Gaseous and Primary Aerosol Emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 21(108): 8809-8832.
- 121 Neil R. Gimson, Marek Uliasz. The Determination of Agricultural Methane Emissions in New Zealand using Inverse Modelling Techniques. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(28): 3903-3912.
- 122 Daniela Romano, Antonella Bernetti, Riccardo De Lauretis. Different Methodologies to Quantify Uncertainties of Air Emissions. *Environment International*, 2004, 30(8):1099-1107.
- 123 L.Int Panis, L. De Nocker, E. Cornelis, R. Torfs. An Uncertainty Analysis of Air Pollution

- Externalities from Road Transport in Belgium in 2010. *Science of the Total Environment*, 2004, 334-335: 287-298.
- 124 苏芳, 邵敏, 蔡旭辉等. 利用逆向轨迹反演模式估算北京地区甲烷源强. *环境科学学报*, 2002, 22(5): 586~591.
- 125 钟流举, 郑君瑜, 雷国强. 大气污染物排放源清单不确定性定量分析方法及案例研究. 2007, 20(4):15-20.
- 126 Pease, P., Vatche, P., Tchakerian, N., et al. Aerosols over Arabian sea: geochemistry and source areas for aeolian desert dust. *Journal of Arid Environments*, 1998, 39: 477-496.
- 127 孙业乐, 庄国顺, 袁蕙等. 2002 年北京特大沙尘暴的理化特性及其组分来源分析. *科学通报*, 2004, 49(4): 340-346.
- 128 Sun, Y. L., Zhuang, G. S., Yuan, H., et al. Characteristics and sources of 2002 super dust storm in Beijing. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(7): 698-705.
- 129 韩力慧, 庄国顺, 孙业乐, 王自发. 北京大气颗粒物污染的本地源与外来源[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2005, 35(3): 237-246.
- 130 Han L H, Zhuang G S, Sun Y L, Wang Z F. Local and nonlocal sources of airborne particulate pollution at Beijing. *Science in China Series B: Chemistry*, 2005, 48 (3): 247-258.
- 131 袁蕙, 王瑛, 庄国顺. 气溶胶、降水中的有机酸、甲磺酸及无机阴离子的离子色谱同时快速测定法, *分析测试学*, 2003, 22(6):11-14.
- 132 Chi, X. G., Di, Y., Dong, S., Liu, X. D. Determination for organic carbon and element carbon in atmospheric particles. *China Environmental Monitor*, 1999, 15(4): 11-13.
- 133 Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 2001, 35(27): 4639-4650.
- 134 Dan, M., Zhuang, G., Li, X., Tao, H., Zhuang, Y. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 3443-3452.
- 135 D'Almeida G A, Koepke P, Shettle E P. *Atmospheric Aerosols: Global Climatology and Radiative Characteristics*. Virginia: A. Deepak Publishing, Hampton, 1991. 55-59.
- 136 Jonas P, Charlson R, Rodhe H. Aerosols [A]. In: Houghton, J.T., et al. (Eds.), *Climate Change 1994 [C]*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995, 92-128.

- 137 Zhang X Y, Arimoto R, An Z S. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997,102: 28041-28047.
- 138 Andreae M O. Climate effects of changing atmospheric aerosol levels [A] In: Henderson-Sellers, A. (Ed.), *World Survey of Climatology: Future Climates of the World* [C]. New York: Elsevier, 1995, 341-392.
- 139 Duce R A. Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate [A]. In: Heintzenberg, J. (Ed.), *Aerosol Forcing of Climate* [C]. New York: Wiley, 1995, 43-72.
- 140 Bian H S, Zender C S. Mineral dust and global tropospheric chemistry: relative roles of photolysis and heterogeneous uptake [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003,108 (D21): 4672-4687.
- 141 Underwood G M, Li P, Al-Abadleh H, Grassian V H. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001,105 (27): 6609-6620.
- 142 Song C H, Carmichael G R. A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in East Asia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 2001,106 (D16):18131-18154.
- 143 Zhang D, Iwasaka Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996 [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 3213-3223.
- 144 Yaacov M, Judith G. Heterogeneous reactions of minerals with sulfur and nitrogen oxides [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1989, 20 (3): 303-311.
- 145 Okada K, Naruse H, Tanaka T, Nemoto O, Iwasaka Y, Wu P, Ono A, Duce R A, Uematsu M, Merrill J. X-ray spectrometry of individual Asian dust-storm particles over the Japanese islands and the North Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 1990, 24: 1369-1378.
- 146 Chen L, Carmichael G R, Hong M S, Ueda H, Shim S, Song C H, Kim Y P, Arimoto R, Prospero J, Savoie D, Murano K, Park J K, Lee H G, Kang C. Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, 102 (D23): 28551-28574.
- 147 Taylor S R, McLennan, S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M].

- New York, Oxford: Blackwells, 1985.
- 148 Zhang X Y, An Z S, Liu D S, Chen T, Zhang G Y. Study on three dust storm in China [J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 39(11): 940~945.
- 149 Nishikawa M, Kanamori S. Chemical composition of kosa aerosol (yellow sand dust) collected in Japan [J]. Analytical Science, 1991, 7: 1127-1130.
- 150 Nishikawa M, Kanamori S, Kanamori N. Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material [J]. Science of the Total Environment, 1991, 107: 13-27.
- 151 Zhang X Y, Zhuang G S., Chen J M, Wang Y, Wang X, An Z S. Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006,110: 12588-12596.
- 152 Yuan H, Rahn K A, Zhuang G S. Graphical techniques for interpreting the composition of individual aerosol particles [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 6845-6854.
- 153 Yuan H, Zhuang G S, Rahn K A, Zhang X Y, Li Y. Composition and mixing of individual particles in dust and nondust conditions of north China, spring 2002 [J]. Journal of Geophysical Research, 2006,111, D20208, doi:10.1029/ 2005JD006478.
- 154 wasaka Y, Shi G Y, Shen Z, Kim Y S, Trochkin D, Matsuki A, Zhang D, Shibata T, Nagatani M, Nakata H. Nature of atmospheric aerosols over the desert areas in the Asia continent: hemical state and number concentration of particles measured at Dunhuang, China [J]. Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 2003, 3: 129-145.
- 155 Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, Yuan H, Sun Y L, Chen S, Zheng A H. The ion chemistry of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39 (21): 3771-3784.
- 156 孙庆瑞, 王美蓉, 我国氨的排放量和时空分布[J]. 大气科学, 1997, 21 (5): 590.
- 157 彭应登, 杨名珍, 申立贤. 北京氨源排放及其对二次粒子生成的影响[J]. 环境科学, 2000, 21: 101-103.
- 158 王淑英, 张小玲, 徐晓峰. 北京地区大气能见度变化规律及影响因子统计分析[J]. 气象科技, 2003, 31(2): 109-114.
- 159 Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* Chemical Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in Haze-fog Episodes in Beijing [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 3148-3155.
- 160 Okada K, Ikegami M, Zaizen Y, *et al.* The mixture state of individual aerosol particles in the

- 1997 Indonesian haze episode [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2001, 32: 1269-1279.
- 161 Schichtel B, Husar R, Falke S, *et al.* Haze trends over the United States, 1980-1995 [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 5205-5210.
- 162 Chen L W A, Chow J C, Doddridge B G, *et al.* Analysis of a summertime PM_{2.5} and haze episode in the mid-Atlantic region [J]. *Journal of Air & Waste Management Association*, 2003, 53: 946-956.
- 163 Kang C M, Lee H S, Kang B W, *et al.* Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 4749-4760.
- 164 Watson J G. Visibility: Science and regulation [J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 2002, 52: 628-713.
- 165 Masataka N, Satoru K, Nobuko K, *et al.* Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material[J]. *Science of the Total Environment*, 1991, 107: 13-27.
- 166 Li X, Poon C, Liu P. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1361-1368.
- 167 刘昌岭, 张经, 刘素美. 我国不同矿物气溶胶源区物质的物理化学特征[J]. *环境科学*, 2002, 23(4): 28-32.
- 168 Cen K, Thomas N, Stefan N, *et al.* Land use-related chemical composition of street sediments in Beijing[J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2004, 11(2): 73-83.
- 169 姬亚芹, 朱坦, 白志鹏, 等. 天津市土壤风沙尘元素的分布特征和来源研究[J]. *生态环境*, 2005, 14(4): 518-522.
- 170 Zhao P S, Feng Y C, Zhu T, *et al.* Characterizations of resuspended dust in six cities of North China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 5807-5814.
- 171 汪安璞, 黄衍初, 马慈光, 等. 北京大气颗粒物与地面土中元素的污染及来源初探[J]. *环境化学*, 1988, 2(6): 25-31.
- 172 Bitukova L, Shogenova A, Birke M. Urban geochemistry: a study of element distributions in the soils of Tallinn (Estonia)[J]. *Environmental Geochemistry and health-Incorporating Minerals and the Environment*, 2000, 22(2): 173-193.
- 173 Zhang X Y, An Z S, Liu D S, *et al.* Study on three dust storms in China—source characterization of atmospheric trace elements and transport process of mineral aerosol

- particles[J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 37(11): 940-945.
- 174 杨东贞; 王超; 温玉璞, 等. 1990 年春季两次沙尘暴的特性分析[J]. 应用气象学报, 1995, 6(1): 18-25.
- 175 Watson J G, Chow J C. Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/ Mexico border [J]. Science of the Total Environment, 2001, (276): 33-47.
- 176 Chow J C, Watson J G, Huock J E, et al. A Laboratory Resuspension Chamber to Measure Fugitive Dust Size Distributions and Chemical Compositions[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(21): 3463-3481.
- 177 Mayer, H. Air pollution in cities. Atmospheric Environment, 1999, (33): 4029-4037.
- 178 State Environmental Protection Agency (SEPA), 2005. The report on the state of environment in China. Beijing, China. (<http://www.zhb.gov.cn>).
- 179 Chameides, W.L., Yu, H., Liu, S.C., Bergin, M., Zhou, X., Mearns, L., Wang, G., Kiang, C.S., Saylor, R.D., Luo, C., Huang, Y., Steiner, A., Giorgi, F. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96:13626-13633.
- 180 Rahn, K.A., Borys, R.D., Shaw, G.E. The Asian source of Arctic haze bands. Nature, 1977, 268: 713-715.
- 181 Fang, M., Zheng, M., Wang, F., Chim, K.S., Kot, S.C. The long-range transport of aerosols from north China to Hong Kong – a multi-technique study. Atmospheric Environment, 1999, 33: 1803-1817.
- 182 Wang, Y., Zhuang G, Sun, Y., An, Z. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols. Atmospheric Environment, 2005, 39: 7020-7029.
- 183 Zhang, D., Zang, J., Shi, G., Iwasaka, Y., Matsuki, A., Trochkin, D. Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China. Atmospheric Environment, 2003, 37: 3895-3901.
- 184 Guo, Z., Feng, J., Fang, M., Chen, H., Lau, K. The elemental and organic characteristics of PM_{2.5} in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002. Atmospheric Environment 2004b, 38:

- 909-919.
- 185 Cao, J.J., Lee, S.C., Zheng, X.D., Ho, K.F., Zhang, X.Y., Guo, H., Chow, J.C., Wang, H.B., Characterization of dust storms to Hong Kong in April 1998. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3, 2003, 213-229.
 - 186 Chen, S.J., Hsieh, L.T., Kao, M.J., Lin, W.Y., Huang, K.L., Lin, C.C. Characteristics of particles sampled in southern Taiwan during the Asian dust storm periods in 2000 and 2001. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 5925-5934.
 - 187 Lee, C.T., Chuang, M.T., Chan, C.C., Cheng, T.J., Huang, S.L., Aerosol characteristics from the Taiwan aerosol supersite in the Asian yellow-dust periods of 2002. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 3409-3418.
 - 188 Gao, Y., Arimoto, R., Zhou, M., Merrill, J. T., Duce, R. A. Relationships between the dust concentrations over Eastern Asia and the remote North Pacific, *J. Geophys. Res.*, 1992b, 97(D7): 9867-9872.
 - 189 Sun, Y., Zhang, M., Liu, T. Spatial and temporal characteristics of dust storms in China and its surrounding regions, 1960-1999: Relations to sources area and climate, *J. Geophys. Res.*, 2001, 106(D10): 10,325-10,333.
 - 190 Zhou, X., Xu, X., Yan, P., Weng, Y., Wang, J. Dynamic characteristics of spring sandstorms in 2000. *Sci. China, Ser. D*, 2002, 32(4): 327-334.
 - 191 Draxler, R. R.; Hess, G. D., An overview of the Hysplit-4 modeling system for trajectories, dispersion, and deposition. *Australia Meteorology Magazine*, 1998, 47: 295-308.
 - 192 Pacyna, J.M. Source inventories for atmospheric trace metals. In: Harrison, R.M., van Grieken, R.E. (Eds.), *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Vol. 5. Wiley, Chichester, UK, 1998, pp. 385-423.
 - 193 Pacyna, J.M., In: Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (Eds.). *Toxic Metals in the Atmosphere*. Wiley, New York, 1986.
 - 194 Lee, E., Chan, C.K., Paatero, P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 3201-3212.
 - 195 Sun, Y., Zhuang, G., Zhang, W., Wang, Y., Zhuang, Y. Characteristics and sources of lead pollution after phasing out leaded gasoline in Beijing. *Atmospheric Environment*, 2006, 40:

- 198 北京市环保局, 2005 年北京市环境状况公报, 2006.
- 199 北京市环保局, 2006 年北京市环境状况公报, 2007.
- 200 任阵海, 苏福庆, 高庆先. 边界层内大气排放物形成重污染背景解析. 大气科学, 2005, 29(1): 57-63.
- 201 任阵海, 苏福庆. 大气输送的环境背景场. 大气科学, 1998, 22(9): 454-459.
- 202 任阵海, 万本太, 虞统. 不同尺度大气系统对污染边界层的影响及其水平流场输送. 环境科学研究, 2004, 17(1): 7-13.
- 203 任阵海, 高庆先, 苏福庆等. 北京大气环境的区域特征与沙尘影响. 中国工程科学, 2003, 5(2): 49-56.
- 204 北京工业大学等. 《山西省大气污染物中距离输送对北京的影响》报告书, 2005: 112-123.
- 205 苏福庆, 任阵海, 高庆先. 北京及华北平原边界层大气中污染物的汇聚系统—边界层输送汇. 环境科学研究, 2004, 17(1): 21-33.
- 206 苏福庆, 高庆先等. 北京边界层外来污染物输送通道. 环境科学研究, 2004, 17(1): 26-40.
- 207 任阵海, 万本太, 苏福庆等. 当前我国大气环境质量的几个特征. 环境科学研究, 2004, 17(1): 1-6.

致 谢

本博士后研究论文是在程水源教授的悉心指导下完成的。在两年多的博士后研究期间，程教授渊博的学识、敏锐的思想、严谨求实一丝不苟的治学态度和坚持不懈勇于开拓的科研作风深深地影响着我，激励着我，使我在科研工作中不断提高，不断进步，取得了很大成绩。借此机会，我向程老师表示深深的敬意和最衷心的感谢。

程教授从一开始就非常注重培养和锻炼我的独立创新能力，传授给我如何进行有重大创新性的科研工作，还为我参加各项国家重大课题的研究提供条件，使我开阔了视野，拓宽了科研思路。从程教授身上，我不仅学到了许多专业知识，更重要的是学会了提出问题、分析问题和解决问题的方法，这将使我受益终身。

此外，我非常感谢庄国顺教授，在我博士后研究期间，给予的大力支持和热心帮助。

感谢任阵海院士、刘中良教授、康天放教授、王道教授，以及戚道铎、陈莎、郭秀锐等副教授在科研方面给予的指导和帮助，感谢罗之冰、田晓兰、李晶、王海燕、陈东升等老师的支持和帮助，使我研究工作得以顺利进行。

特别感谢北京师范大学大气环境研究中心研究组所有成员给予的支持和帮助。感谢赵秀勇、陈朝晖、黄青、李明君等博士，范清等硕士给予的积极支持和帮助。感谢大家营造了一个和谐友好，积极向上的氛围。

最后，深深感谢我敬爱、思念的父母对我的养育之恩和关爱，感谢我的家人对我的支持和鼓励，感谢我的爱人和儿子给予我一如既往的理解、支持、鼓励和帮助。

本论文工作得到了国家 973 计划项目（批准号：2006CB403704, 2005CB724201），国家自然科学基金重点项目（批准号：30230310, 20477004, 和 40575062），北京市自然科学基金重点项目（批准号：8041003），和北京市科委重点项目（批准号：HB200504-3）的资助，在此一并致谢。

本人博士后研究期间发表的学术论文

1. Lihui Han, Guoshun Zhuang, Shuiyuan Cheng, et al. Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing. **Atmospheric Environment**, 2007, 41: 7485-7499.
2. Lihui Han, Guoshun Zhuang, Shuiyuan Cheng, et al. The mineral aerosol and its impact on urban pollution aerosols over Beijing, China. **Atmospheric Environment**, 2007, 41: 7533-7546.
3. Lihui Han, Guoshun Zhuang, Shuiyuan Cheng, et al. Characterization and long-range transport of aerosol over Northern and Eastern China. **Atmospheric Research**, 2007, In review.
4. 韩力慧, 庄国顺, 程水源. 北京地面扬尘的理化特性及其对大气环境的影响. **环境科学**, 2007, 已接收.
5. 韩力慧, 庄国顺, 程水源. 北京矿物气溶胶及其对城市二次污染气溶胶的影响. **中国环境科学**, 2008, 评审中