

我国大气颗粒物来源及特征分析

胡敏¹ 唐倩¹ 彭剑飞¹ 王锴^{1,2} 王淑兰³ 柴发合³

(1. 北京大学环境科学与工程学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 2. 环境保护部污染控制司, 北京 100035; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

【摘要】我国大气颗粒物来源复杂, 呈现大气复合型污染特征, 对主要污染源进行识别和定量, 是制定城市空气质量改善措施的基础。本研究总结了2000年以来我国近30个城市大气可吸入颗粒物PM₁₀源解析研究, 结果表明我国大气颗粒物PM₁₀主要来自六类源: 扬尘(土壤尘、道路尘、建筑尘); 燃煤; 工业排放; 机动车排放; 生物质燃烧; SO₂、NO_x、VOC_s氧化产生的二次颗粒物。研究还表明, 不同地区不同季节大气颗粒物主要来源和相对贡献存在差异。近年来随着大气颗粒物控制措施的实施, 城市PM₁₀污染状况已明显改善, 大气细颗粒物PM_{2.5}越来越受关注, 在制定空气质量达标方案时, 各类燃烧源和二次颗粒物的重要性将进一步上升。

【关键词】大气颗粒物; 源解析; 受体模型; 细颗粒物

中文图书分类号: X513 文章标识码: A 文章编号: 1673-288X(2011)05-0015-05

我国正经历着前所未有的经济快速发展。与此同时, 空气质量的改善面临着巨大的压力。城市化进程使中国形成了众多城市群、特大城市以及由密集的高速公路连接的众多中小城市。三个最重要的城市群, 包括京津唐城市群、珠三角城市群以及长三角城市群, 都已经显现出严重的空气污染问题。我国当前空气污染特征已经从传统的煤烟型污染向“复合型”污染转变。传统的一次污染物, 如二氧化硫和总悬浮颗粒物(TSP)的增长趋势已经得到有效遏制, 而对二次生成的臭氧及细颗粒物的控制逐渐成为重点和关键。空气污染的范围也从局地的一次污染转变为区域的二次污染。一些地区高浓度的臭氧和细颗粒物同时存在, 显示了我国多污染物共存、多污染源叠加、多尺度关联、多过程耦合、多介质影响的独特的大气污染特征。

我国城市大气颗粒物污染严重, 来源复杂, 呈现多污染源叠加的复合型污染特征。因此, 为实现城市环境空气质量达标, 就要对城市大气颗

粒物的污染来源进行研究, 识别并定量主要污染源, 制定有针对性的控制措施。

1 大气颗粒物来源解析方法

来源不同的颗粒物化学组成具有显著的差异, 因此各种来源的化学成分谱和标识物成为来源解析的重要依据。近年来, 随着颗粒物监测技术和源解析受体模型的发展, 我们可以获得各种污染源排放的颗粒物和大气颗粒物的质量浓度和详细的化学组成信息, 包括离子组成、元素成分、有机碳和元素碳, 以及分子水平的颗粒有机物等。在此基础上, 采用数学上多元统计分析的方法, 结合城市当地的地理、气象条件、经济结构特点和污染源的调查结果进行综合分析, 就有可能对城市污染状况、污染程度、污染来源的类型和贡献作出科学的判断。颗粒物源解析技术中的受体模式就是通过分析大气颗粒物化学成分和物理特征来推断污染物来源, 估算各类污染源的贡献率的方法。从2000年至今, 受体模式已经

项目资助: 世界银行《中国大气污染控制综合管理研究》(项目编号: 7156190)

作者简介: 胡敏, 教授, 主要研究方向为大气环境化学。

在我国近30个大中城市的源解析工作中得到了广泛的应用,成为我国研究大气颗粒物来源的最重要手段之一。研究中使用的具体模型包括:化学质量平衡模型、正定矩阵分解模型、主因子分析法等。

化学质量平衡模型是目前应用最广泛的受体模式。它是在确定了对颗粒物有贡献的各类源的详细化学组分(源谱)的基础上,计算各类源对受体颗粒物浓度的贡献值。其优点在于原理简单、明确,但对源谱的依赖性强,需要建立完整、准确且不断更新的源谱信息库。正定矩阵分解模型可以在没有颗粒物来源的详细化学组分信息的情况下,在大样本量的数据的基础上,利用约束条件同时解析出各类源的源谱和贡献。但其不能对源谱相似的源进行区分,且使用过程相对复杂,需要有经验的使用者识别判断,对使用者的要求较高。主因子分析法是通过研究多个指标的相关矩阵的内部依赖关系,减少变量维数,用少量的变量解释整个问题。但其需要与其他方法结合使用,才能得到各类源的绝对贡献值,如排放清单或者扩散模型等。

另一种估算源贡献的方法是将扩散模型和源清单相结合,计算某个点源或者某一类源的贡献。这种方法的优点是可以获得空间的来源分布特征,不像受体模型只能对受体点的贡献进行研究。另外,这种方法还在情景分析或者是分析控制措施效果方面具有优势。但是这种方法需要的源排放清单具有很大的不确定性,特别是一些人为无组织排放源、天然源和二次细粒子源参数难以确定。整体来讲,受体模型和扩散模型各有特点,他们的结合能用于改进源清单以及评价模型对每个源的模拟情况。

2 中国大气颗粒物来源总体特征

2000年以来,我国环境研究者已对近30个城市的大气颗粒物进行了源解析工作,为分析我国大气颗粒物的来源提供了重要基础。通过对这些研究的分析,总结出我国城市大气颗粒物来源的总体特征。

2.1 扬尘源是我国大部分地区可吸入颗粒物(PM_{10})的重要来源

扬尘是指地表松散物质在自然力或人力作用

下进入到环境空气中形成的大气颗粒物,其主要包括土壤风沙尘、道路扬尘、建筑水泥尘等。土壤风沙尘直接来源于裸露地表的颗粒物,对于某城市而言,除了本地及周边地区的风沙尘外,还包括长距离传输的沙尘。道路扬尘是道路上的积尘在一定的动力条件的作用下,一次或多次扬起并混合,进入环境空气中的大气颗粒物。建筑水泥尘指在城市市政建设、建筑物建造与拆迁、设备安装工程及装修工程等施工场所和施工过程中产生的大气颗粒物。

扬尘源的化学组分含量与尘源和地域有密切的关系。总体来讲,Si、Al、Ca等地壳元素在三种源中含量都很高,其中建筑水泥尘的Ca元素比例显著高于其他两种源,而道路扬尘中会存在更多的有机物。由于道路扬尘的最主要来源是土壤风沙,两者有很强的共线性问题,有时会将两者视为一种源考虑。

研究表明,土壤风沙尘与道路扬尘是我国城市大气颗粒物中最重要的贡献源。在我国北方城市(如北京、天津、沈阳、安阳、太原、济南、乌鲁木齐等)土壤风沙尘与道路扬尘之和可占 PM_{10} 的30%-50%,个别城市(如银川)更高达60%以上。南方城市情况稍好,如南京、广州、杭州等城市的土壤风沙尘与道路扬尘在城市 PM_{10} 质量浓度的分担率在5%-34%范围内。此外,我国正处于城市建设的高峰时期,建筑、拆迁、道路施工及堆料、运输遗落等施工过程产生的建筑水泥尘,也成为城市颗粒物重要的来源。建筑水泥尘在不同城市之间的变化幅度很大,在北方城市如天津、沈阳、济南、太原等,通常占 PM_{10} 质量浓度的3%-13%,但在个别南方城市如广州、杭州等对 PM_{10} 的贡献可达22%,其重要性不可忽视。从季节来看,春季是扬尘源比例最高的季节。

扬尘源对 PM_{10} 有较大贡献,但是对 $PM_{2.5}$ 贡献不大,对人体健康的负面影响比燃烧源产生的颗粒物小。因此,扬尘源的控制,尽管对满足国家 PM_{10} 控制标准很重要,却不是控制 $PM_{2.5}$ 和降低颗粒物健康影响的重要内容。

2.2 煤烟尘在全国范围内有较大贡献

煤是我国主要的工业和民用燃料,在我国2008年的能源消耗结构中,煤炭占68.7%。煤完全

燃烧的产物主要是二氧化碳和水蒸气。然而，不完全燃烧过程将产生煤烟尘、CO和挥发性有机物VOCs等不完全氧化产物。含有硫的煤在高温燃烧过程中，会产生SO₂和NO_x等。煤烟尘的化学组成随燃烧状态以及煤炭质量的不同差异很大，主要包括有机物、碳黑以及Si、Ca、Fe等元素。在我国，火力发电厂、钢铁厂的大型锅炉，城市采暖季节使用的供暖锅炉，生活用的小炉灶等都是煤烟尘的主要来源。

受能源结构影响，煤烟尘对我国城市的PM₁₀浓度都有重要贡献。研究结果显示我国绝大多数城市煤烟尘对PM₁₀的年均贡献在15%-30%之间，中小城市的贡献尤为突出，煤烟尘污染呈现明显的冬高夏低的季节变化，采暖期和非采暖期煤烟尘占PM₁₀的比例分别为5%-30%和20%-45%。

2.3 工业源排放是工业城市PM₁₀的重要来源

工业生产过程种类繁多，生产过程都会产生种类不同的大气颗粒物，多数集中在细和超细颗粒物。对于不同的工业类型，污染源排放的颗粒物的特征组分也不尽相同。工业源中某些特征元素或化学组成被用来识别相应的颗粒物来源，例如，钢铁行业排放的颗粒物中富含Fe、Ca、Si等元素，并以Fe、Mn元素为识别钢铁行业排放的特征组分；有色冶金行业的颗粒物排放则以相应有色金属元素（如Zn、Cu、Al）为源的特征组分。

工业源对大气颗粒物的污染虽然不具有全国性，但却是众多工业城市颗粒物的重要来源。对于钢铁行业占有重要地位的鞍山、攀枝花、重庆、玉溪等城市，钢铁尘在PM₁₀或TSP的分担量可以达到8%至20%，其中鞍山市和攀枝花市的钢铁尘都占到PM₁₀浓度的20%。此外，葫芦岛的冶锌工业，哈尔滨的石油化工工业对城市PM₁₀的贡献都很高。

2.4 机动车排放的贡献日趋重要

从1990年到2009年，全国机动车保有量从500万辆猛增到1.86亿辆，汽车尾气排放也随之成为大气环境的主要污染源之一。机动车排放主要源于燃料在汽缸中的不完全燃烧而产生的有机物、碳黑、CO等污染物，以及由于大气中的氮气在汽缸中被氧化而成的NO_x。与煤烟尘相比，机动车排放的颗粒物的碳黑比例更高。

已有的研究显示机动车排放的颗粒物占PM₁₀的5%-20%，已不容忽视。但由于研究结果发表的滞后，现有的研究主要是2000年至2005年的结果。考虑到机动车在2005年以来的猛增态势，其贡献量很可能已经更高。此外，由于机动车排放出的NO_x和VOCs是大气光化学反应的重要前体物，也是城市颗粒物主要二次组分硝酸盐和二次有机气溶胶SOA的前体物，因此其对颗粒物浓度的实质贡献量还会更大。

2.5 区域生物质燃烧的贡献不容忽视

我国的农业生产每年会产生大量的秸秆等农作物残体。这些农作物残体一部分被农村居民作为燃料燃烧，另一部分则直接在收割之际即被焚烧。由于燃烧条件非常简单，这些生物质的燃烧会产生大量颗粒态与气态污染物。同时，城市里落叶与城市垃圾的焚烧、森林大火也是生物质燃烧的重要来源。生物质燃烧产生的颗粒物以有机物、碳黑、钾元素为主，其中元素钾、左旋葡聚糖等物质是生物质燃烧的主要示踪物。

由于不同种生物质在不同燃烧条件下的燃烧产物有显著差异，生物质燃烧的源谱很难获得，在使用需要源谱的受体模型进行源解析时就会遇到困难，这导致众多源解析研究没有考虑生物质燃烧源，相应的政策导向也较少。研究者曾利用不需要源谱数据的正定矩阵分解模型对北京、广州等城市进行源解析，得到区域生物质燃烧对PM₁₀浓度的贡献率大概在10%左右，是非常重要的大气颗粒物来源。

2.6 二次颗粒物已经成为在主要城市和城市群地区大气颗粒物重要来源

工业生产、各类燃烧过程都会产生大量气态污染物，如SO₂、NO_x、挥发性有机物等。白天光照条件下，大气中的NO_x与挥发性有机物发生耦合反应，使臭氧等强氧化性物质浓度显著提高，大气氧化性增强。在此基础上，气态前体物（二氧化硫、氮氧化物）经过气态氧化、非均相氧化以及液相氧化等各类氧化途径，生成气态硫酸与气态硝酸，并与大气中的碱性气体（如农业生产释放的氨气）反应生成硫酸铵与硝酸铵，进入颗粒态。部分挥发性有机物也会被氧化成低挥发性物质，通过凝结等方式进入颗粒态。因此，二次

颗粒物的化学组分主要为硫酸盐、硝酸盐、铵盐以及二次颗粒有机物，大气颗粒物中大部分的硫酸盐与硝酸盐也都来自气态前体物在大气中的化学转化过程。

在我国城市复合型污染的背景下，大气氧化性不断增强，二次颗粒物污染日益重要。一些特大城市和城市群，如北京、长三角、珠三角等地，二次颗粒物可占PM₁₀浓度的25%-40%。在其他一些大城市，如济南、成都、南京、杭州、厦门等城市，二次组分的比例也可以达到20%。

表1总结了研究中PM₁₀源解析的结果，列出六类主要源。结果表明，不同区域源解析结果存在很大差异。1、扬尘（土壤尘、道路尘、建筑尘）；2、燃煤；3、工业排放；4、机动车排放；5、生物质燃烧；6、SO₂、NO_x、VOCs氧化产生的二次颗粒物。

表1 中国城市PM₁₀源解析结果
Table 1. Major Sources of PM₁₀ in the Cities of China

源	代表城市	贡献百分比
1. 扬尘		20 ~ 60%
- 土壤 & 道路		
北方城市	北京、沈阳、济南、乌鲁木齐等	30 ~ 50%
南方城市	广州、厦门、成都、南京等	5 ~ 34%
- 水泥 & 建筑		
北方城市	北京、沈阳、济南、乌鲁木齐等	3 ~ 13%
南方城市	广州、杭州等	最高22%
2. 燃煤		15 ~ 30%
- 冬天	北京、沈阳等	20 ~ 45%
- 夏天	北京、沈阳等	5 ~ 30%
3. 工业排放	鞍山、攀枝花	最高20%
4. 机动车排放	北京、广州、成都、杭州等	5 ~ 20%
5. 生物质燃烧	广州、北京等	10%
6. 二次颗粒物		20 ~ 40%
- 北京, 长三角, 珠三角	北京、广州等	20 ~ 40%
- 其他城市	济南、成都、南京	最高20%

3 我国大气颗粒物来源变化趋势展望

随着对大气颗粒物治理措施的落实，我国城市大气颗粒物污染已经呈现改善的趋势，PM₁₀已经得到一定的控制，粒径更小、对人体健康、能见度和气候变化影响更为重要的大气细颗粒物PM_{2.5}（粒径小于2.5 μm的颗粒物）污染问题越来

越突出。研究显示，在北京、广州等一些城市大气细颗粒物PM_{2.5}的质量浓度占PM₁₀的50%-80%，对PM₁₀污染贡献大，可吸入颗粒物的污染已经演变成细颗粒物为主的污染。1997年美国最先提出将PM_{2.5}纳入空气质量标准。同年，世界卫生组织（WHO）发布了新的《空气质量准则》（Air Quality Guidelines, AQG），也增加了PM_{2.5}的质量标准。澳大利亚于2003年把PM_{2.5}纳入空气质量标准。欧盟2008年在其《环境空气质量指令》中，首次提出应当限制PM_{2.5}的浓度，并要求各成员国到2015年将其城市地区的PM_{2.5}年均浓度控制在20 μg/m³以下。我国也正在讨论将PM_{2.5}标准列入今后的空气质量标准体系，这给大气颗粒物污染的防治工作提出新的挑战。由于粒径小于2.5 μm为颗粒物的细粒子模态，主要集中于粗粒子模态的扬尘源的贡献比例大幅降低，各类燃烧源以及二次颗粒物的重要性将进一步上升。届时，在制定PM_{2.5}达标方案时，需要更为关注燃烧源的排放，大气氧化性指标（如臭氧）和二次组分气态前体物的排放。我国大气污染区域性日趋明显，仅从行政区划的角度考虑单个城市的大气污染防治已难以有效解决大气污染问题，亟待建立区域大气污染联防联控机制。

参考文献

[1] Chak K. Chan, Xiaohong Yao. Air pollution in mega cities in China [J] . Atmospheric Environment, 2008, 42: 1-42.

[2] Zhang Yuanhang, Hu Min, Zhong L J, Wiedensohler A, Liu SC, Andreae M O, Wang W, Fan S J. Regional Integrated Experiments on Air Quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview [J] . Atmospheric Environment, 2008, 42 (25): 6157-6173.

[3] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版) [M] . 北京: 高等教育出版社, 2006.

[4] Herdis Laupsa, Bruce Denby, Steinar Larssen, Jan Schaug. Source apportionment of particulate matter (PM_{2.5}) in an urban area using dispersion, receptor and inverse modeling [J] . Atmospheric Environment, 2009, 43:4733-4744.

[5] Chen D. S., Cheng S. Y., Liu L., Chen T., Guo X. R. An integrated MM5-CMAQ modeling approach for assessing trans-boundary PM₁₀ contribution to the host city of 2008 Olympic summer games—Beijing, China [J] . Atmospheric Environment, 2007, 41:1237-1250.

[6] Xie S.D., Liu Z., Chen T., Hua L. Spatiotemporal variations of ambient PM₁₀ source contributions in Beijing in 2004 using positive matrix factorization [J] . Atmos. Chem. Phys., 2008, 8: 2701-2716.

[7] Bi Xiaohui, Feng Yinchang, Wu Jianhui, Wang Yuqiu, Zhu Tan. Source apportionment of PM₁₀ in six cities of northern China [J] .

- Atmospheric Environment, 2007, 41: 903-912.
- [8] 陈添, 华蕾等. 北京市大气PM₁₀源解析研究 [J] . 中国环境监测, 2006, 22(6): 59-63.
- [9] 冯银厂, 吴建会等. 济南市环境空气中TSP和PM₁₀来源解析研究 [J] . 环境科学研究, 2004, 17(2): 1-5.
- [10] 徐光. 辽宁省三城市大气颗粒物来源解析研究 [J] . 中国环境监测, 2007, 23(3): 57-61.
- [11] 刘秋欣. MS-Urban大气扩散模型和二重源解析技术联合模型在鞍山市尘源解析中的应用 [J] . 干旱环境监测, 2007, 21(1): 18-22.
- [12] 贾轶然, 王寒梅. 抚顺市空气环境可吸入颗粒物来源解析 [J] . 辽宁化工, 2006, 35(3): 184-185.
- [13] 桑建人, 刘玉兰. 银川市可吸入颗粒物 (PM₁₀) 来源解析 [J] . 气象科学, 2005, 25(1): 40-47.
- [14] 崔明明, 王雪松等. 广州地区大气可吸入颗粒物的化学特征及来源解析 [J] . 北京大学学报 (自然科学版), 2008, 44(3): 459-466.
- [15] 芮冬梅, 陈建江等. 南京市可吸入颗粒物 (PM₁₀) 来源解析研究 [J] . 环境科学与管理, 2008, 34(4): 56-61.
- [16] Yu Song, Wei Dai et al. Identifying dominant sources of respirable suspended particulates in Guangzhou, China [J] . Environmental Engineering Science. 2008, 25(7): 959-968.
- [17] 王灿星, 易林等. 杭州市区大气中PM₁₀的污染特征及其源解析 [J] . 仪器仪表学报, 2003, 24(4): 535-536.
- [18] 王淑兰, 柴发合等. 成都市大气可吸入颗粒物来源解析研究 [J] . 地理科学, 2006, 26(6): 717-721.
- [19] 张学敏. 厦门市大气可吸入颗粒物源解析的研究 [J] . 环境科学与技术, 2007, 30(11): 51-54.
- [20] 李尉卿. 大气气溶胶污染化学基础 [M] . 郑州: 黄河水利出版社2010.
- [21] 柯昌华, 金文刚等. 玉溪市中心城区环境空气中TSP的源解析 [J] . 南京理工大学学报, 2004, 28(3): 321-324.
- [22] 淘俊, 陈刚才等. 重庆市大气总悬浮颗粒物来源分析 [J] . 中国科学院研究生院学报, 2006, 23(4): 9-493.
- [23] Xue Yonghua, Wu Jianhui et al. Source Characterization and Apportionment of PM₁₀ in Panzhuhua, China [J] . Aerosol and Air Quality Research, 2010, 10: 367-377.
- [24] Huang Likun, Wang Kun et al. Study on the Seasonal Variation and Source Apportionment of PM₁₀ in Harbin, China [J] . Aerosol and Air Quality Research, 2010, 10(1):86-93.
- [25] S. Guo, M. Hu et al. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation [J] . Atmospheric Chemistry Physics, 2010, 10: 947-959.
- [26] Zhang Wei, Guo Jinghua et al. Source apportionment for urban PM₁₀ and PM_{2.5} in the Beijing area [J] . Chinese Science Bulletin, 2007, 52(5): 608-615.
- [27] Xinhua Wang, Xinhui Bi et al. Chemical composition and sources of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Guangzhou, China [J] . Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 119: 425-439.
- [28] 王宗爽, 武婷等. 中外环境空气质量标准比较 [J] . 环境科学研究, 2010, 23(3): 253-260.
- [29] Bert Brunekreef, Robert L. Maynard. A note on the 2008 EU standards for particulate matter [J] . Atmospheric Environment, 2008, 42(26): 6425-6430.

Study on Characterization and Source Apportionment of Atmospheric Particulate Matter in China

HU Min¹ TANG Qian¹ PENG Jianfei¹ WANG Eyi² WANG Shulan³ CHAI Fahe³

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; 2. Department of Pollution Prevention and Control, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100035; 3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

Abstract: There are complex sources of atmospheric particulate matter (PM) in China, including not only the traditional primary sources but also secondary particulate matter converted from gaseous precursors. Therefore, in order to improve the air quality, it is necessary to identify the major sources, quantify their contribution, and develop targeted control policy and measures. This study makes an integrated analysis of the existing studies on source apportionment of atmospheric particulate matter in about thirty cities in China since 2000. The main sources can be summarized as follows: suspended dust; coal combustion; industrial dust; vehicle emission; biomass burning; secondary particulate matters. Great seasonal and spatial variations in the contributions of each source are found in China. With the implementation of the current atmospheric PM control measures in China, PM₁₀ pollution in urban air is eased. At the same time, PM_{2.5} has been catching more attentions. The importance of combustion sources and secondary formation will increase, and we should concern more about the atmospheric oxidation index (such as ozone) and emission of gaseous precursors.

Key words: Atmospheric Particulate Matter; Source Apportionment; Receptor Model; Fine Particle