

有关气溶胶细粒子对城市能见度影响的研究

于凤莲 刘东贤 胡 英

(中国气象科学研究院气象科技信息中心, 北京 100081)

摘要 文章介绍了国外关于大气气溶胶细粒子对城市能见度影响的研究情况。城市能见度降低问题是由气溶胶 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 NO_2 气体引起的。影响城市能见度的颗粒物的主要来源是: 机动车尾气(29%)、煤灰(18%)、二次硫酸盐(17%)、生物质燃烧(10%)、自然源、海盐、土壤/公路边灰尘各贡献(2%)。

关键词 气溶胶 细粒子 能见度 消光系数

引言

自 20 世纪 70 年代以来, 由于世界各大城市的空气污染程度日益严重, 导致城市大气能见度降低, 成为公众和环保部门关注的问题之一。能见度过低会严重地妨碍城市地面和空中交通^[1], 引发意外事故, 造成重大经济损失或人员伤亡。1976 年以来, 美国、澳大利亚、加拿大、韩国、日本等一些国家相继开展了大气气溶胶对能见度影响的研究。美国在 1977 年制定的空气净化法就有专门的条款来保护国家“联邦一类区”的能见度, 使其免受人为为大气污染源的影响。大量的研究表明, 城市能见度降低是由气溶胶细粒子 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ ^[2] 和 NO_2 气体引起的^[3]。本文内容是将国外学者从事气溶胶细粒子对能见度影响研究的一些成果集合介绍给读者。

1 影响能见度的气溶胶化学成分

从 20 世纪 70 年代起, 一些科学工作者就开始研究气溶胶的化学成分、粒径分布、时空变化、光学特性等以及气溶胶影响能见度的物理化学机制。澳大利亚的 Gras 和 Chan Y C 等学者对城市能见度降低问题进行了系统的研究。这些研究大多集中于气溶胶的光散射与测量到的细粒子 $PM_{2.5}$ 或 PM_{10} 成分的关系上。对气溶胶样品用离子射线束分析、离子色层分离法、原子光谱^[4]分析技术, 进行化学成

分检测, 得出多种元素的资料, 包括: 元素碳(EC)、有机碳(OC)、氢(H)、钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、硫(S)、氯(Cl)、钾(K)、钙(Ca)、钛(Ti)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、锌(Zn)、溴(Br)、铅(Pb) 以及可溶性离子氯化物、各种酸根及其与金属离子的化合物如硝酸盐、硫酸盐及 (Na^+) 、 (K^+) 、 (Mg^{2+}) 、 (Ca^{2+}) 等金属离子。

美国的 Dzubay, Thomas G 在休斯敦测量了气溶胶的化学成分, 发现在粗粒子和细粒子中的化学成分有显著的差异(见表 1)。粗粒子中以地壳元素为主, 细粒子中硫酸盐占 54%, 碳占 18%^[5]。

表 1 粗粒子和细粒子化学成分对比^[5] %

化学成分	粗粒子	细粒子
硫酸盐和阳离子	5.6	54
碳	12	18
硝酸根	6.6	0.6
氯、钙	2.2	0.8
地壳元素	69	2.9
痕量元素	1.7	1.9
其他	2.4	22

Chan Y C 等研究发现^[6]细粒子中高浓度的煤烟(以元素碳为主要成分)、硫酸盐、硝酸盐、有机物、乡村灰尘等主要化学成分有较强的光散射效应。Dzubay Thomas G^[5]和 Barthelme R J^[7]分别在 1982

和1998年提出,铵能够成为气溶胶细粒子的一种主要成分,并能够增强细粒子的光吸收效应。高浓度铵的排放会导致形成高浓度的二次生成物——硝酸铵和硫酸铵等细粒子,其较强的光吸收特性将使能见度降得很低。而 Appel 等人^[2]在1985年的研究认为,细粒子硝酸盐颗粒对光的散射效应比硫酸盐更强。 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 中的元素碳(又称碳黑)对光的吸收是影响大气消光系数的第二大因素。每年世界上排放的元素碳量占碳排放总量的1.1%~2.5%,占全部颗粒物排放量的0.2%~1%。但是,他们的总消光系数是透明颗粒的2~3倍,这些颗粒物对光的吸收可能会使一些地方的能见度降低一半以上。

美国学者 Sisler James F 进行了气溶胶成分及消光影响的测量研究^[8],提出高湿伴生硫酸盐的高浓度,高浓度的硫酸盐是影响能见度的最大因素,硝酸盐和有机物是第二大因素。Chan 等调查了影响光衰减的主要因素^[4],调查结果表明导致能见度降低有5个重要的因素:煤灰的数量,硫酸盐,非土壤钾(假定由生物质燃烧产生),瑞利散射和空气湿度。能见度降低的特征大多是细粒子和燃烧过程产生的二次污染物的作用。通过监测分析得出各类因素对能见度降低的百分率贡献分别是:煤灰(53.2%),硫酸盐(21.3%),瑞利散射(20%),非土壤钾(2%),空气湿度(3%),见图1。

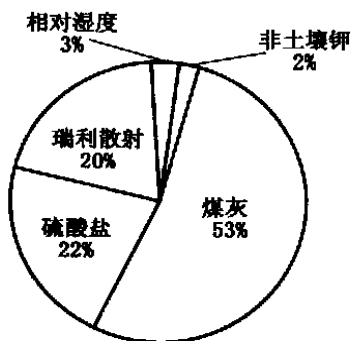


图1 影响能见度因素的分类贡献

Chan 等人的研究结果表明,煤灰和硫酸盐对能见度降低的影响最大。能见度降低的趋势,在受各种因素影响的时间特征和来源上不同于气溶胶质量的趋势。这些研究表明,在不同的时间地点,由于污染物的成分不同、质量浓度不同,因此各种物质对能见度降低的百分率贡献是不同的。最大的影响因素是以碳为主要成分的煤灰,其贡献值几乎等于散射 b_{sp} 与吸收 b_{ap} 之和。其他研究结果中显示吸收系数

b_{ap} 比散射系数 b_{sp} 大。

2 影响能见度的气溶胶化学成分的来源

Chan 等研究发现^[6],导致能见度降低的主要成分的来源是:机动车尾气排放,生物质燃烧(国内供暖燃柴、动力燃柴、林火)、工业和乡村灰尘。

导致能见度降低的气溶胶排放源的平均贡献是(不含 b_{ag}):机动车尾气是29%(直接贡献),煤灰是18%,二次硫酸盐是17%,生物质燃烧是10%,自然源、海盐、土壤/公路边灰尘各贡献2%。

一般来说,因为煤灰和二次污染物大多产生于车辆尾气污染物,它应担负能见度降低的一多半责任。气溶胶来源对能见度降低的影响不同于气溶胶质量的影响,因为 PM_{10} 气溶胶的质量是最大的贡献者。Chan 于1997年的研究发现^[4]:土壤/公路边灰尘占25%,机动车废气直接贡献13%,二次污染物超过10%,海盐占12%。Chan 等人的研究结果普遍显示,机动车废气,二次硫酸盐,生物质燃烧(主要是居民燃木柴),成为主要的影响能见度的气溶胶的来源。

一般讲,导致能见度降低因素的来源分配是:机动车废气(包括煤灰的二次产物)占总的消光系数 b_{ext} (不含 b_{ag})的一多半,二次硫酸盐占17%,生物质燃烧占10%。

3 大气消光系数 b_{ext} 及其构成

大气能见度的好坏是受大气对太阳光的散射和吸收的消光效应制约的。能见度降低一是由于物体和背景两者之间的对比度减少,二是由于细粒子和气态污染物对光的吸收和散射,使来自物体的光信号减弱^[6]。通常光衰减的范围是用 b_{ext} 测量和表示的(用530nm或550nm作为可见光区的基准波长)。例如, $b_{ext} = a \times 10^{-4} m^{-1}$ 表示光移动距离每1m,光信号衰减 $a \times 0.01\%$ 。由于可见距离 V_d/m 通常规定是当来自物体辐射只剩2%时的距离,因此, V_d 可以由下式计算:

$$V_d = 3.91 / b_{ext} \quad (1)$$

消光系数 b_{ext} 的构成通常用下式表示^[2,8-12]

$$b_{ext} = b_{sp} + b_{sw} + b_{sg} + b_{ap} + b_{ag} \quad (2)$$

式(2)中: b_{sp} 是由细粒子对光的散射,通常在城市环境中是光衰减的最大成份,并且与气溶胶细粒子有

高相关^[2]; b_{sw} 是由空气湿度引起的光散射,当相对湿度高出 70% 时变得很重要^[13]; b_{sg} 是清洁空气产生的瑞利散射,在海平面它是 $0.13 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$; b_{ap} 是细粒子产生的光的吸收,通常是光衰减的第二大因素,并且主要是烟灰(煤烟)粒子^[14]; b_{ag} 主要是 NO_2 气体对光的吸收^[3]。 b_{ag} 与 NO_2 浓度有关: $b_{ag} = 3.3[\text{NO}_2]$ 。

原则上,只要给出了空气中粒子的粒径分布和化学成分的详细资料,气溶胶对能见度的影响就可以预测^[15]。然而,这种资料很难得到。因此,气溶胶的化学成分与其对能见度降低的性能之间的关系,通常用多元线性回归技术作经验上的确定。

4 消光系数 b_{ext} 不同因子的贡献

Chan 等^[6]进行消光系数的不同组成与气溶胶样品成分的相互关系测量及能见度监测。Chan 等的研究得出近一半的 b_{ext} 是由粒子的光散射引起的,而粒子的光吸收和瑞利散射的共同影响等于 b_{ext} 的另一半。细粒子气溶胶每单位浓度的吸收系数是 $b_{ext}^0 = 7.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $b_{sp}^0 = 3.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $b_{ap}^0 = 1.86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。城市能见度降低“率”除了取决于大量的气溶胶的质量外,还有其他许多因素如气溶胶的成分、粒径分布和粒子的混合状态。不同测站的比较表明,气溶胶的光降低特性不同。在低湿度下, $b_{ext}^0 = 3.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $b_{sp}^0 = 2.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $b_{ap}^0 = 0.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在高湿度下, $b_{ext}^0 = 4.60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $b_{sp}^0 = 3.60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $b_{ap}^0 = 0.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

研究还发现 b_{sp} 和其他系数值与本地空气中的粒子的成分和粒子尺度的影响是同时发生的。

一般讲,光吸收系数 (b_{ext}) 的百分率构成是 b_{sp} 49%, b_{ap} 28%, b_{sg} 瑞利散射 20%, b_{sw} 3%, b_{ag} 5%。 b_{sp} 、 b_{ap} 在冬/秋比夏季高。

研究结果表明,除了光吸收之外,还有其他因素对能见度的减少有贡献,例如,气溶胶性质的空间变化,物体对比度的减少等^[6]。

4.1 光散射系数 b_{sp}

Chen 等研究表明^[6],光散射对消光系数的影响最大。 b_{sp} 与气溶胶质量和成分有高相关,尤其是细粒子部分(相关系数细粒子是 0.64,粗粒子是 0.42)。数据集回归分析得到的结果表明,光吸收主要依赖 4 个因素:元素碳的浓度,硫酸盐,非土壤钾和

相对湿度。 b_{sp} 主要应归于气溶胶中的元素碳数量。

Sisler James F. 在 1990 年提出计算 b_{sp} 的公式^[8]:

$$b_{sp} = \sum_i^n \alpha_i c_i \quad (3)$$

式(3)中 α_i : 散射系数 c_i : 质量浓度。计算得出硫酸盐、硝酸盐和有机碳的干散射系数为 $0.003 \text{ m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$, 土壤是 $0.001 \text{ m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$, 粗粒子是 $0.0006 \text{ m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

4.2 光吸收系数 b_{ap}

已有的研究中,吸收系数(除 b_{ap} 仅是因为相对于 EC 浓度),相对湿度和气溶胶质量/成分之间联系是用多元线性回归技术检验的。由于光吸收主要是元素碳(EC或煤灰)粒子,煤灰的浓度($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)是通过红外吸收测量吸收系数来确定的^[4]: $b_{ap} = 0.0625$ 。

有的研究中^[2,4,6]细粒子元素碳的 b_{ap}^0 值通常在 $7 \sim 12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。一些研究表明,粗煤灰对光吸收的影响比细煤灰少^[14]:

细粒子煤灰的, $b_{ap}^0 = 12.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

粗粒子煤灰的, $b_{ap}^0 = 3.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Horvath H 的研究结果表明^[17,48],粗煤灰粒子(大于 $1 \mu\text{m}$)的光吸收效应($3.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)比细煤灰粒子的光吸收效应($12.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)低得多。煤灰粒子的多数是处在细小粒子尺度范围。

4.3 空气湿度引起的光散射 b_{sw}

Chan 研究发现^[6], b_{sw} 的贡献仅占总的光吸收的 5% 左右, b_{sw} 与气溶胶质量不相关。湿度对光的影响特征可能是因硫酸盐粒子从凝结核范围到聚集状态的尺度转换产生的。除了粒子尺度变化外,在一些城市气溶胶研究中也发现,高湿度可以促进硫酸盐生成,因此增加光散射。

4.4 b_{sp} 和 b_{ext} 的时空变化

以一些城市的常规观测中得到的 b_{sp} 数据为例,可以看到白天的最大值:早晨峰值(7:00 ~ 9:00,应归于交通、自然天气条件);下午的小峰值(应归于交通);夜间小峰值(应归于固定原因或木柴燃烧)图 2、图 3^[6]。

b_{ext} 的空间变化基本上随着测站的元素碳和硫酸盐的浓度变化而变化。例如,测站靠近干线公路,是高浓度的机动车尾气、煤灰发源地,而在工业区和居民区从燃料燃烧产生的二次硫酸盐浓度很高。

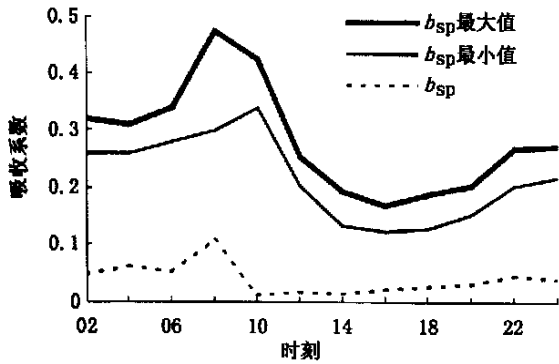


图2 光吸收系数的日变化(冬季)

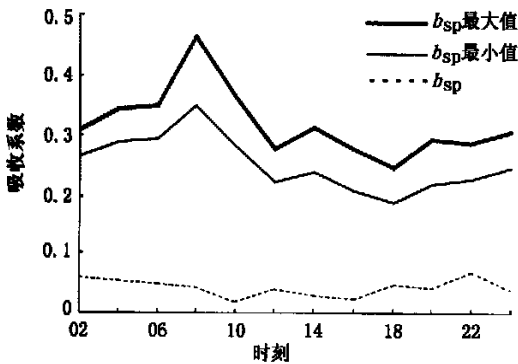


图3 光吸收系数的日变化(春季)

5 消光系数 b_{ext} 各因子的回归计算结果

澳大利亚的 Chan 等将不同研究得到的消光系数各因子回归计算的结果汇集在一起(参见表 2, 式中中英文指明前面的系数值对应的影响因子)。从各地的研究中,一方面可以看到同一类系数的影响因素在不同的研究中种类不同,数量不同,系数也有很大差别。这个特点与气溶胶分布的时间与地域上的差别是一致的;另一方面,可以看出不同的研究对研究对象的选择也有差别,这也是影响同地同一种系数存在差别的一个因素。

表 2 列出一些气溶胶影响能见度各因子回归计算研究获得的消光系数。包括了影响能见度降低的主要因素:湿度和气溶胶细粒子质量及成分,含碳细粒子物质(煤灰,有机物和非土壤钾,或这些含碳化合物的代用品和硫酸盐)。将某地消光系数的各因子系数值按式(1)、(2)计算,可进一步获得某地能见度的数值。

表 2 不同城市气溶胶研究报告中吸收系数回归公式^[6]

布里斯班(1995 冬季和春季, Chan Y C 等, 1999) ^[6]	$b_{sw} = 0.00024 \text{ 相对湿度} \times \text{细粒子 } SO_4^{2-} + 0.00024 \text{ 相对湿度}$ $b_{sw} = 0.00020 \text{ 相对湿度} \times PM_{10} SO_4^{2-} + 0.00024 \text{ 相对湿度}$ $b_{sp} = 0.029 \text{ 细粒子}$ $b_{sp} = 0.020 \text{ 细粒子} + 0.008 \text{ 粗粒子}$ $b_{sp} = 0.014 PM_{10}$ $b_{sp} = 0.057 \text{ 细煤灰} + 0.124 \text{ 细粒子 } SO_4^{2-} + 0.872 \text{ 细粒子中非土壤钾}$ $b_{sp} = 0.057 PM_{10} \text{ 煤灰} + 0.097 PM_{10} SO_4^{2-} + 0.520 PM_{10} \text{ 中非土壤钾}$
布里斯班(1993 ~ 1994, Clark, 1995) ^[19]	$b_{sp} = 0.009 PM_{10} + 0.163 \text{ (全部样品)}$ $b_{sp} = 0.020 PM_{10} - 0.074 \text{ (尘暴事件)}$
悉尼棕霾(1978 .5, Williams 等, 1982) ^[20]	$b_{sp} = 0.025 \text{ 细粒子}$ $b_{sp} = 0.06 \text{ 总细粒子碳} + 0.03 \text{ 细粒子 } SO_4^{2-}$
墨尔本气溶胶(1990 ~ 1991, Gras, 1991) ^[21]	$b_{sp} = 0.036 \text{ 细粒子}$
珀斯霾(1994 ~ 1995, Gras 等, 1996) ^[22]	$b_{sp} = 0.046 \text{ 细粒子}$
拉特罗布瓦利(1988, Ayers 等, 1990) ^[23]	$b_{sp} = 0.020 \text{ 细粒子}$
丹佛棕云(1978 .11 ~ 12, Groblicki et al, 1981) ^[14]	$b_{sw} = [1.73(NH_4)_2SO_4 + 1.47NH_4NO_3] / (100 - RH)$ $b_{sp} = 0.033 \text{ 细粒子} - 0.003 \text{ 粗粒子}$ $b_{sp} = 0.066 (NH_4)_2SO_4 + 0.028 NH_4NO_3 + 0.044 \text{ 细粒子有机物} + 0.032 \text{ 细粒子煤灰} + 0.017 \text{ 其他} - 0.17$
洛杉矶(1982.7 ~ 8, Appel 等, 1985) ^[2]	$b_{sw} = 0.00081 \text{ 相对湿度} \times \text{细粒子 } SO_4^{2-} + 0.00062 \text{ 相对湿度} \times NO_3^-$ $b_{sp} = 0.049 \text{ 细粒子 } SO_4^{2-} + 0.063 \text{ 细粒子 } NO_3^- + 0.045 \text{ 细粒子煤灰} + 0.13 \text{ 粗粒子 } SO_4^{2-} - 0.15$
美国西南部(春季和秋季, 1989, White 等, 1994) ^[24]	$b_{sp} = 0.024 \text{ 细粒子}$
美国城市平均(Waggoner and Weiss, 1980) ^[16]	$b_{sp} = 0.034 \text{ 细粒子} - 6.2$
下弗雷塞瓦利(1986 ~ 1992, Pryor 等, 1994) ^[12]	$b_{sp}(\text{max}) = 0.01 \text{ 细粒子 } SO_4^{2-} - 0.0007 \text{ 粗粒子 } SO_4^{2-} + 0.05 \text{ 细粒子 } NO_3^- + 0.006 \text{ 粗粒子 } NO_3^- + 0.3 \text{ 细粒子 K} - 0.4 \text{ 粗粒子 K} + 0.007 \text{ 细粒子其它} + 0.06$

参考文献

- 1 Iwakura Susumu, et al. Dependence of prevailing visibility on relative humidity at Tokyo International Airport. *Pap. Meteor. Geophys.*, Japan, 1999, 50(2) :81 - 90
- 2 Appel B R, Health Serv. Berkeley Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. *Atmos. Environ.*, 1985, 19(9) : 1525 - 1534
- 3 Hodkinson R J. Calculations of colour and visibility in atmospheres polluted by gaseous NO₂. *Int. J. Air Water Pollut.*, 1966, (10) : 137 - 144

- 4 Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, et al. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane. *Atmos Environ.*, 1997, (31): 3773 - 3785
- 5 Dzubay Thomas G. Visibility and aerosol composition in Houston, Texas. *Environ. Sci Technol.*, 1982, 16(8): 514 - 524
- 6 Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, et al. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques. *Atmos. Environ.*, 1999, 33(19): 3237 - 3250
- 7 Barthelmie R J, Pryor S C. Implications of ammonia emissions for fine aerosol formation and visibility impairment case study from the lower Fraser Valley, British Columbia. *Atmos. Environ.*, 1998, 32(3): 345 - 352
- 8 Sisler James F, Malm William C. The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States. *Atmos. Environ.*, 1994, 28(5): 851 - 862
- 9 Malm W C, Gebhart K A, Molnar J. Examining the relationship between atmospheric aerosols and light extinction at Mount Rainier and North Cascades National Parks. *Atmos. Environ.*, 1994, 28(2): 347 - 360
- 10 Malm William C, Sisler James F, Huffman Dale, et al. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *J. Geophys. Res.*, 1994, 99: 1347 - 1370
- 11 Pryor S C, Steyn D G, Rogak S N. Source apportionment of visibility degrading aerosols in the lower Fraser Valley, B.C. *Atmos. - Ocean.*, 1994, 32(4): 663 - 683
- 12 Pryor S C, Barthelmie R J, Hoff R M, et al. REVEAL: characterizing fine aerosols in the Fraser Valley, B.C. *Atmos - Ocean*, 1997, 35(2): 209 - 227
- 13 Cass G R. On the relationship between sulphate air quality and visibility with examples in Los Angeles. *Atmos. Environ.*, 1979, (13): 1069 - 1084
- 14 Groblicki P J, Wolff G T, Countess R T. Visibility reducing species in the Denver 'brown cloud' I: Relation between extinction and chemical composition. *Atmos. Environ.*, 1981, (15): 2473 - 2484
- 15 Lowenthal D H, Rogers C F, Saxena P, et al. Sensitivity of estimated light extinction coefficients to model assumptions and measurement errors. *Atmos. Environ.*, 1995, (29): 751 - 766
- 16 Waggoner A P, Weiss R E. Comparison of fine particle mass concentration and light scattering in ambient aerosol. *Atmos. Environ.*, 1980, (14): 623
- 17 Horvath H. Atmospheric light absorption - a review, *Atmospheric Environment. Part A: General Topics*, 1993, 27A(3): 293 - 317
- 18 Horvath H. Size segregated light absorption coefficient of the atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.*, 1995, (29): 875 - 883
- 19 Clark E. The impacts of rural dust on air quality in Brisbane. B.Sc (Honours) Dissertation, Faculty of Environment Sciences, Griffith University. 1995
- 20 Williams D J, Milne J W, Roberts D B, et al. The optical properties of Sydney's brown haze. Carras Johnson Eds, *Urban Atmosphere - Sydney, A Case Study*. 1982. 125 - 140
- 21 Gras J L, Gillett R W, Bentley S T, et al. CSIRO - EPA Melbourne Aerosol Study. CSIRO Division of Atmospheric Research 1991
- 22 Gras J L. A report to department of Environmental Protection of western Australia on fine - particle haze in Perth. Division of Atmospheric Research. CSIRO. 1996
- 23 Ayers G P, Gras J L, Gillett R W, et al. The Latrobe Valley aerosol visibility. A Survey of results. *Clean Air*. 1990, 24(1): 18 - 26

《气象科技》第二届编审委员会

主任:徐祥德 张人禾

副主任:恽耀南 王春乙

编审委员会委员(按姓氏笔画为序):

丁一汇	丁国安	马舒庆	毛节泰	卞林根	方宗义
王迎春	王绍武	王春乙	王晓云	王馥棠	吕达仁
刘式适	张人禾	吴正华	吴国雄	李泽椿	陈受钧
陈联寿	陈隆勋	周明煜	赵四强	胡志晋	恽耀南
贾朋群	徐祥德	陶诗言	曾书儿	谢庄	谢璞
程明虎					