

# 大气“霾化学”：概念提出和研究展望\*

楚碧武<sup>1,3†</sup> 马庆鑫<sup>1,3†</sup> 段凤魁<sup>2</sup> 马金珠<sup>1,3</sup> 蒋靖坤<sup>2</sup> 贺克斌<sup>2,3\*\*</sup> 贺泓<sup>1,3\*\*</sup>

(1.中国科学院生态环境研究中心 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 北京 100085; 2.清华大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 北京 100084; 3.中国科学院城市环境研究所 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心 厦门 361021)

**摘要** 大气污染是人类面临的重大环境挑战。我国大气污染具有高度的复合污染特征,其形成过程既有高强度的颗粒物均相成核现象,又有多介质非均相致霾过程,同时耦合了强的大气氧化性以及O<sub>3</sub>污染,不同于洛杉矶光化学烟雾和伦敦烟雾的新型“霾化学”烟雾污染。“霾化学”区别于并突破现有的理论认识,是解析我国典型多介质复合污染环境下PM<sub>2.5</sub>成因以及PM<sub>2.5</sub>与O<sub>3</sub>污染间非线性复杂关系,综合研究气、液、固多介质非均相过程的大气污染化学。研究“霾化学”过程对精准控制我国乃至其他国家大气复合污染意义重大。本文提出和总结了大气“霾化学”概念,并对“霾化学”理论的完善和发展进行了展望。

**关键词** 霾化学 复合污染 多介质界面化学 臭氧 PM<sub>2.5</sub>

中图分类号: P402; X13; X513 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2020)01-0001-04

## Atmospheric “Haze Chemistry”: Concept and Research Prospects\*

Biwu Chu<sup>1,3†</sup>, Qingxin Ma<sup>1,3†</sup>, Fengkui Duan<sup>2</sup>, Jinzhu Ma<sup>1,3</sup>, Jingkun Jiang<sup>2</sup>, Kebin He<sup>2,3\*\*</sup>, Hong He<sup>1,3\*\*</sup>

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

**Abstract** Air pollution is a major challenge for the humankind. Under the highly complex air pollution conditions in China, strong homogenous nucleation and multiphase heterogeneous processes coexist, coupling with strong atmospheric oxidizing capacity and ozone pollution. This complex air pollution, different from the “London smog” and the “Los Angeles photochemical smog”, is a new type of “haze chemistry smog” pollution. “Haze chemistry” distinguishes from traditional homogeneous chemistry by surpassing its existing theoretical understandings. It is a type of air pollution chemistry that comprehensively studies the gas-liquid-solid multiphase processes, revealing the formation mechanism of PM<sub>2.5</sub> and the non-linear relationship between PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> under typical multi-medium complex air pollution conditions. Understanding “haze chemistry” processes is crucial for precise control of complex air pollution in China and other countries. Here, we propose and

收稿: 2019年12月30日, 收修改稿: 2020年1月8日, 网络出版: 2020年1月8日

\* 中国科学院先导专项(No. XDB05000000)、国家自然科学基金重大项目(No. 21190054)和国家重点研发计划(No. 2017YFC0211101, 2017YFC0209503, 2016YFC0201506)资助

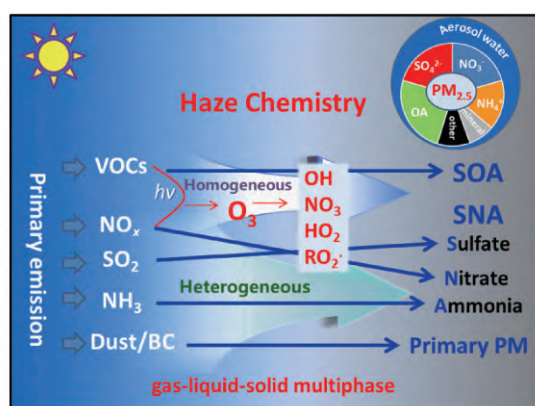
The work was supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB05000000), the National Natural Science Foundation of China (No. 21190054), and the National Key R&D Program of China (No. 2017YFC0211101, 2017YFC0209503, 2016YFC0201506).

† These authors contributed equally to this work.

\*\* Corresponding author e-mail: hekb@tsinghua.edu.cn; honghe@rcees.ac.cn

summarize the concept of “haze chemistry”, and discuss its further improvement, development, and application.

**Key words** haze chemistry; air pollution complex; interface chemistry; ozone;  $PM_{2.5}$



## Contents

- 1 Introduction
- 2 Arises of “haze chemistry” concept and its development
- 3 Research prospects

## 1 引言

大气污染对人体健康、人类生存和可持续发展构成重大环境挑战。在《WHO 2018 人类健康面临的十大威胁》中,空气污染居首位。在 20 世纪世界十大环境污染事件中,空气污染事件占四个,分别是 1930 年比利时马斯河谷烟雾事件、1948 年多诺拉烟雾事件、1952 年伦敦烟雾事件以及 20 世纪 40 年代到 70 年代的洛杉矶光化学烟雾事件。

对大气污染的研究推动了大气环境化学的快速发展。伦敦烟雾的发生主要是由于燃煤(工业、取暖)排放的大量二氧化硫等污染物,在大气中通过液相氧化形成含硫酸雾滴,白天温度升高后雾滴水分挥发,形成强酸性颗粒,最终在不利的大气扩散条件下导致严重的大气污染。伦敦烟雾事件促进了科学家对大气液相过程的认识并发展为云化学理论,指导了全球  $SO_2$  减排和酸雨控制。洛杉矶光化学烟雾则主要因为汽车尾气和石油化工排放的大量挥发性有机物(VOCs)和  $NO_x$  在太阳辐射条件下发生一系列气相化学反应,进而生成  $O_3$  和过氧乙酰硝酸酯等高氧化性污染物。洛杉矶烟雾事件催生了大气光化学理论,促进了机动车尾气处理技术和工业烟气脱硝的发展。

## 2 “霾化学”的提出和发展

灰霾是我国面临的严峻大气污染问题,主要由

高浓度的大气细颗粒物造成<sup>[1]</sup>。2013 年 1 月,席卷中国中东部、东北及西南的灰霾污染事件对约 130 万  $km^2$  的国土面积和约 8 亿人口造成明显影响<sup>[2]</sup>。在高度大气复合污染条件下,由于污染物之间的协同作用以及大气颗粒物界面过程的加强,大气氧化能力增强,气态污染物向颗粒态污染物转化加快,往往使得二次颗粒物呈现爆发性增长,从而导致单一污染物的大气环境容量下降,造成我国中东部灰霾污染事件频发<sup>[3]</sup>。我国大气复合污染的形成过程既有西方清洁大气环境的颗粒物均相成核现象(而且强度更高)<sup>[4-6]</sup>,又有多介质复合污染引起的非均相致霾过程<sup>[3,7-11]</sup>,更涉及强的大气氧化性以及  $O_3$  污染引发的协同作用<sup>[12-14]</sup>,具有典型的区域特异性和过程复杂性,是不同于洛杉矶光化学烟雾和伦敦烟雾的“霾化学”烟雾污染。

“霾化学”区别并突破现有的理论认识,是解析典型多介质复合污染环境下  $PM_{2.5}$  成因和  $PM_{2.5}$  与  $O_3$  污染间非线性复杂关系,综合研究气、液、固多相过程的大气污染化学。重点包括大气颗粒物均相成核及快速生长机制、大气硫-氮-有机物微界面反应机制、有机-无机耦合非均相致霾机制、复合污染条件下的大气氧化性变化和非光化学条件下的氧化剂源汇机制、气溶胶及  $O_3$  双向反馈作用机理等。其中,复合污染条件下多介质非均相过程是“霾化学”区别于以往大气过程的重要内容,在灰霾形成中起着关键作用。由于颗粒物本身的氧化还原性质和催化性能使得一些在气相反应中难以发生的反应过程可以在颗粒物表面进行<sup>[7,15-18]</sup>,高浓度颗粒物的存在对二次颗粒物组分形成有重要促进作用。例如,未考虑非均相过程的空气质量模式无法准确模拟灰霾形成过程中二次颗粒物的大气浓度,加入非均相过程可以极大降低这种误差<sup>[11,19]</sup>。高浓度颗粒物会抑制均相成核过程,并造成了已有基于清洁大气的成核理论分析方法的不适用<sup>[20,21]</sup>。另一方面,多污染物共存的大气环境下,非均相反应中的复合效应是促进二次颗粒物爆发增长的关键原因。贺泓等结合实验室模拟和外场观测结果<sup>[7,9]</sup>,最早提出了我国北方地区矿尘颗粒物和  $NO_x$  共同促进冬季  $SO_2$  向硫酸盐转化的复合效应机制,很好地解释了北京地区强霾期间硫酸盐快速增长的现象<sup>[3]</sup>。近年来,多位研究者从不同角度验证了  $NO_x$  促进  $SO_2$  转化

为硫酸盐的复合效应机理。例如, Wang 等结合外场观测和实验模拟, 证实高湿度和氨中和条件下以及云过程中,  $\text{NO}_2$  对  $\text{SO}_2$  的液相氧化是硫酸盐形成的重要途径<sup>[22]</sup>; Cheng 等结合外场观测和数值模式研究, 揭示了  $\text{NO}_2$  对  $\text{SO}_2$  的非均相氧化是我国北方地区硫酸盐形成的关键机制<sup>[23]</sup>。这些结果说明, 大气颗粒物界面反应特别是多种污染物在界面反应中的复合效应机制, 是我国灰霾污染中二次颗粒物生成的重要过程。

“霾化学”的形成和发展不仅有助于深入理解大气复合污染成因并进而实施精准防治, 而且可为其他面临和我国类似情况的发展中国家的大气复合污染防控提供前瞻性指导, 有望取得具有中国标签的原创性理论并形成具有广泛辐射效应的大气污染防控策略。“霾化学”前期研究表明, 造成我国高浓度细颗粒物污染的关键污染物包括  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 、VOCs、黑炭等, 其中  $\text{SO}_2$  和黑炭的排放已经得到初步控制, “霾化学”污染下一阶段的主要控制对象是  $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 、VOCs。结合这三类污染物的排放特征以及目前已有的控制技术手段, 其中  $\text{NO}_x$  最有可能在当前阶段实现有效控制。同时,  $\text{NO}_x$  在“霾化学”复杂的反应体系中也扮演着至关重要的角色。一方面,  $\text{NO}_x$  是大气光化学循环的关键物种, 大气中最重要的三种气相氧化剂 ( $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3\cdot$ ) 都和  $\text{NO}_x$  紧密相关<sup>[14]</sup>; 另一方面,  $\text{NO}_x$  在大气中转化为硝酸盐, 已经逐步成为很多城市  $\text{PM}_{2.5}$  中含量最高的单一组分<sup>[24]</sup>; 除此之外, 很多研究都表明城市地区高浓度  $\text{NO}_x$  还是提高非均相和液相反应中氧化能力的重要因素<sup>[3, 22, 23]</sup>。当前我国控制大气细粒子污染和大气氧化性需要优先控制  $\text{NO}_x$ , 而机动车尤其是重型柴油车是  $\text{NO}_x$  控制的重中之重。除  $\text{NH}_3$  外, 其他碱性气体(例如有机胺)的影响正逐步被认识到。

### 3 研究展望

在前期研究的科学基础上, 国务院 2013 年发布了《大气污染防治行动计划》, 要求到 2017 年京津冀、长三角和珠三角  $\text{PM}_{2.5}$  浓度比 2012 年分别下降 25%、20% 和 15%, 地级以上城市可吸入颗粒物  $\text{PM}_{10}$  浓度下降 10%。行动计划实施以来, 由于人为源排放的减少, 全国空气质量总体向好, 重度及以上污染天数占比减少, 优良天数比例明显上升。2013~2017 年, 京津冀、长三角和珠三角  $\text{PM}_{2.5}$  浓度分别下降 38%、27%、21%, 全国按人口权重平均的  $\text{PM}_{2.5}$

浓度从  $61.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  下降到  $42.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 圆满完成了行动计划预定目标<sup>[25]</sup>。然而, 近年来虽然  $\text{PM}_{2.5}$  持续下降, 但大气污染形势依然严峻, 秋冬季灰霾仍然频繁发生, 我国  $\text{PM}_{2.5}$  的浓度仍远高于世界卫生组织指导值。一方面, 随着污染控制的深入, 进一步减排的难度加大, 精准控制的要求日益突出; 另一方面, 随着  $\text{PM}_{2.5}$  的下降, 我国  $\text{O}_3$  浓度逐步升高,  $\text{O}_3$  污染存在全面爆发的可能性,  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{O}_3$  协同控制成为当前我国大气污染防治的紧迫任务<sup>[13]</sup>。现阶段, 控制臭氧前体物  $\text{NO}_x$  很可能导致城市地区臭氧浓度阶段性不降反升, 采用环境条件下高效直接催化分解臭氧的技术实现城市有限范围内臭氧浓度下降是一个潜在的途径<sup>[26]</sup>。2017 年, 政府工作报告提出打赢蓝天保卫战, 大气污染治理需要更加科学、更加精准、更加有效, 这些都对进一步完善“霾化学”理论、制定科学的协同控制策略与方案、研发关键大气污染物控制技术提出了新的更高要求。

完善“霾化学”理论的主要任务包括: (1) 攻克大气自由基和超细颗粒物化学组分的准确在线测量难题, 厘清大气关键氧化剂生消机制及其对二次颗粒物生成的影响; (2) 探索我国高气溶胶污染条件下新粒子生成频繁发生的原因和其生长机制, 并准确评估新粒子生成对于灰霾污染形成的贡献和影响; (3) 阐明界面反应过程中的复合效应机制及动力学, 实现界面反应对于大气氧化剂生消过程、新粒子生成、二次颗粒物爆发增长以及颗粒物理化性质的贡献的定量表征; (4) 完善“无机霾化学(硫酸盐-硝酸盐)”理论, 同时通过有机颗粒物测定与解析新方法从分子水平拓宽二次颗粒物中有机单体可识别及定量范围, 强化“有机霾化学”研究, 从而揭示灰霾污染形成过程中无机有机相互作用机制; (5) 评估大气颗粒物与大气氧化性污染的健康风险; (6) 结合高精度高分辨率污染物排放清单、准确的污染源解析技术和先进的污染物控制技术, 制定协同控制  $\text{PM}_{2.5}$  与  $\text{O}_3$  的策略和方案。

致谢 “霾化学”理论是在中国科学院先导专项“大气灰霾追因与控制”以及国家自然科学基金委员会、科学技术部、生态环境部等多项重大科研项目的实施过程中凝练出来的, 是我国大气环境领域科研工作者的集体成果。“霾化学”概念的总结过程得到了郝吉明、刘文清、张远航、王新明、王跃思、王自发、刘建国、陈运法等众多同行专家的大力帮助, 在此一并表示感谢。

## 参考文献

- [ 1 ] He K B , Yang F M , Ma Y L , Zhang Q , Yao Xi H , Kehan C , Cadle S , Chan T. *Atmospheric Environment* , 2001 , 35( 29 ) : 4959.
- [ 2 ] 贺泓( He H ) , 王新明( Wang X M ) , 王跃思( Wang Y S ) , 王自发( Wang Z F ) , 刘建国( Liu J G ) , 陈运法( Chen Y F ) . *中国科学院院刊( Bulletin of Chinese Academy of Sciences )* , 2013 , 28( 03 ) : 54.
- [ 3 ] He H , Wang Y S , Ma Q X , Ma J Z , Chu B W , Ji D S , Tang G Q , Liu C , Zhang H X , Hao J M. *Sci. Rep.* , 2014 , 4 : 4172.
- [ 4 ] Wang Z B , Wu Z J , Yue D L , Shang D J , Guo S , Sun J Y , Ding A J , Wang L , Jiang J K , Guo H , Gao J , Cheung H C , Morawska L , Keywood M , Hu M. *Science of the Total Environment* , 2017 , 577 : 258.
- [ 5 ] Yao L , Garmash O , Bianchi F , Zheng J , Yan C , Kontkanen J , Junninen H , Mazon , S B , Ehn M , Paasonen P , Sipilä M , Wang M Y , Wang X K , Xiao S , Chen H F , Lu , Y Q , Zhang B W , Wang D F , Fu Q Y , Geng F H , Li L , Wang H L , Qiao L P , Yang X , Chen J M , Kerminen V M , Petaja T , Worsnop D R , Kulmala M , Wang L. *Science* , 2018 , 361( 6399 ) : 278.
- [ 6 ] Chu B W , Kerminen V M , Bianchi F , Yan C , Petäjä T , Kulmala M. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2019 , 19( 1 ) : 115.
- [ 7 ] Ma Q X , Liu Y C , He H. *J. Phys. Chem. A* , 2008 , 112( 29 ) : 6630.
- [ 8 ] 马金珠( Ma J Z ) , 刘永春( Liu Y C ) , 马庆鑫( Ma Q X ) , 刘畅( Liu C ) , 贺泓( He H ) . *环境化学( Environmental Chemistry )* , 2011 , 30( 1 ) : 97.
- [ 9 ] Liu C , Ma Q X , Liu Y C , Ma J Z , He H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2012 , 14( 5 ) : 1668.
- [ 10 ] 张小曳( Zhang X Y ) , 孙俊英( Sun J Y ) , 王亚强( Wang Y Q ) , 李卫军( Li W J ) , 张蕾( Zhang Q ) , 王伟罡( Wang W G ) , 权建农( Quan J N ) , 曹国良( Cao G L ) , 王继志( Wang J Z ) , 杨元琴( Yang Y Q ) , 张养梅( Zhang Y M ) . *科学通报( Chinese Science Bulletin )* , 2013 , 58( 13 ) : 1178.
- [ 11 ] Zheng B , Zhang Q , Zhang Y , He K B , Wang K , Zheng G J , Duan F K , Ma Y L , Kimoto T. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2015 , 15( 4 ) : 2031.
- [ 12 ] Tang M J , Huang X , Lu K D , Ge M F , Li Y J , Cheng P , Zhu T , Ding A J , Zhang Y H , Gligorovski S , Song W , Ding X , Bi X H , Wang X M. *Atmos. Chem. Phys.* , 2017 , 17( 19 ) : 11727.
- [ 13 ] Li K , Jacob D J , Liao H , Shen L , Zhang Q , Bates K H. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2019 , 116( 2 ) : 422.
- [ 14 ] Lu K D , Guo S , Tan Z F , Wang H C , Shang D J , Liu Y H , Li X , Wu Z J , Hu M , Zhang Y H . *National Science Review* , 2019 , 6( 3 ) : 579.
- [ 15 ] Dentener F J , Carmichael G R , Zhang Y , Lelieveld J , Crutzen P J. *J. Geophys. Res.* , 1996 , 101( D17 ) : 22869.
- [ 16 ] Ravishankara A R. *Science* , 1997 , 276( 5315 ) : 1058.
- [ 17 ] Liu Y C , He H , Mu Y J. *Atmospheric Environment* , 2008 , 42( 5 ) : 960.
- [ 18 ] Ma J Z , Liu Y C , He H. *Atmospheric Environment* , 2010 , 44( 35 ) : 4446.
- [ 19 ] Zhang S P , Xing J , Sarwar G , Ge Y L , He H , Duan F K , Zhao Y , He K B , Zhu L D , Chu B W. *Atmospheric Environment* , 2019 , 208 : 133.
- [ 20 ] Cai R L , Yang D S , Fu Y Y , Wang X , Li X X , Ma Y , Hao J M , Zheng J , Jiang J K. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2017 , 17( 20 ) : 12327.
- [ 21 ] Cai R L , Jiang J K. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2017 , 17( 20 ) : 12659.
- [ 22 ] Wang G H , Zhang R Y , Gomez M E , Yang L X , Zamora M L , Hu M , Lin Y , Peng J F , Guo S , Meng J J , Li J J , Cheng C L , Hu T F , Ren Y Q , Wang Y S , Gao J , Cao J J , An Z S , Zhou W J , Li G H , Wang J Y , Tian P F , Marrero-Ortiz W , Secret J , Du Z F , Zheng J , Shang D J , Zeng L M , Shao M , Wang W G , Huang Y , Wang Y , Zhu Y J , Li Y X , Hu J X , Pan B , Cai L , Cheng Y T , Ji Y M , Zhang F , Rosenfeld D , Liss P S , Duce R A , Kolb C E , Molina M J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2016 , 113( 48 ) : 13630.
- [ 23 ] Cheng Y F , Zheng G J , Wei C , Mu Q , Zheng B , Wang Z B , Gao M , Zhang Q , He K B , Carmichael G , Poschl U , Su H. *Science Advances* , 2016 , 2( 12 ) : e1601530.
- [ 24 ] Li H Y , Cheng J , Zhang Q , Zheng B , Zhang Y X , Zheng G J , He H. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2019 , 19( 17 ) : 11485.
- [ 25 ] Zhang Q , Zheng Y X , Tong D , Shao M , Wang S X , Zhang Y H , Xu X D , Wang J N , He H D , Liu W Q , Ding Y H , Lei Y , Li J H , Wang Z F , Zhang X Y , Wang Y S , Cheng J , Liu Y , Shi Q R , Hao J M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2019 , 116( 49 ) : 201907956.
- [ 26 ] Ma J Z , Wang C X , He H. *Applied Catalysis B-Environmental* , 2017 , 201 : 503.