



大气污染与防治的过去、现在及未来

黄顺祥

陆军防化学院核生化应急技术支持中心, 北京 102205

E-mail: shunxianghuang@163.com

2017-12-05 收稿, 2018-02-13 修回, 2018-03-13 接受, 2018-04-03 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFC0209000)和国家自然科学基金(41375154)资助

摘要 大气污染危害性本质上是大气污染物对人体健康和人类生存环境的影响。文章将大气污染与防治分为物理过程、化学过程和生物过程, 阐述了如何用数学方法与计算机技术描述和计算这3个过程, 对其发展历程及相互关联进行了系统评述。综合论述了大气物理、大气化学、源排放清单、大气环境监测、气象场预报、空气质量预报、源解析与溯源、大气污染对人类健康的影响、大气污染控制等方面的理论、技术和方法的发展沿革、现状与存在的问题。由于大气污染与防治物理过程、化学过程、生物过程及其数学描述方法和计算原理等极为复杂又交错影响制约, 文章提出了大气污染危害性识别与控制的理论框架及核心科学问题, 指出动态排放源清单反演与生成、颗粒物毒性识别、化学过程数据同化、健康风险预报预警、应急来源解析、动态优化控制等方面的理论、技术、方法和标准还不成熟, 是未来发展的主要方向。另外, 文章指出将大气污染物毒性与健康风险直接关联, 可为大气污染应急优化控制和产业结构调整、能源结构调整与重污染源布局的优化问题提供更加直接和有效的科技支撑。本文提出的理论框架及核心科学问题的实现, 将为找准污染源头、实现靶向治理、促进生态文明建设的客观需要发挥基本作用。

关键词 大气污染, 毒性识别, 大气污染防治, 环境与健康

大气污染是指大气中一些物质的含量达到有害程度以至破坏生态系统和人类正常生存与发展的程度, 对人或物造成危害的现象。它本质上是大气污染物通过一系列复杂的物理、化学和生物过程, 造成对人体健康和人类生存环境的影响^[1], 时间尺度上从毫秒到世纪, 空间尺度上从分子到全球, 是一个典型的多尺度多相非线性复杂系统问题。这些污染物主体是化学成分, 也含有一部分生物成分。化学成分可分为气体和气溶胶两部分, 气溶胶主要有硫酸盐、硝酸盐、铵盐、氯化物、有机碳、元素碳和地壳物质等; 气体主要有SO₂, NO_x, O₃, CO等。生物成分也称为生物气溶胶, 主要有细菌、病毒、真菌、微生物毒素、花粉和植物纤维等。大气污染物经过生成、传输扩散、

转化、沉降等过程, 形成一个源、汇与循环的复杂系统。传输扩散和沉降属于物理过程, 受大气运动、地形、下垫面和云雨的控制。转化属于化学过程, 大气污染通过一系列化学和光化学反应生成二次污染物。污染物的生成过程既有物理过程也有化学过程, 同时还常常伴有生物过程。人们通过数学方法来定量描述这一系列复杂又相互作用的物理、化学和生物过程, 给出了状态方程、质量守恒方程、动量守恒方程、热量守恒方程、物质属性守恒方程、辐射传输方程、化学反应和光化学反应方程、化学反应动力学方程等。但由于对这些物理、化学和生物过程的认识还有局限性, 如复合污染中的大气颗粒物形成机理、边界层基础理论、化学生物物质对人体机能影响机理等,

引用格式: 黄顺祥. 大气污染与防治的过去、现在及未来. 科学通报, 2018, 63: 895-919

Huang S X. Air pollution and control: Past, present and future (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 895-919, doi: 10.1360/N972017-01271

这些过程的很多部分目前只能借助于参数化或统计学来描述,甚至还只能定性描述或忽略.

大气具有一定的自净能力,也就是我们通常所说的大气环境容量,在自然净化能力所允许的污染物排放量是不至于破坏自然界物质循环的极限量,超过这一极限量时才构成了大气污染.大气污染物在空气中所占的比例非常小,几乎所有污染物都在ppm量级(1 ppm=1/1000000)以下,人们把它们称为痕量物质.大气中各种物质处于动态平衡之中,由于人类活动产生的这些痕量物质破坏了大气自身的动态平衡,就会对人体和动植物产生危害,人们研究大气污染就是研究打破这种动态平衡的痕量物质生成、传输扩散、转化、沉降等过程及其对人体健康和生态系统的影响.据资料记载,早在12世纪的一位哲学家、科学家Moses Maimonides(1135~1204年)就指出城市空气与乡村空气有差别,空气的变化已对居民健康造成了影响.1761~1767年Marggraf实施了雨和雪的降水化学测定,1872年英国化学家Smith R. A.在其所著的《空气和降水:大气气象学的开端》一书中最早提出“酸雨”的概念^[2].但人们真正对大气污染中的核心内容之一大气扩散科学研究始于战争目的,第一次世界大战期间化学武器的诞生和第二次世界大战期间核武器的诞生,为了更好地使毒剂云团和放射性烟羽达到杀伤效果,需要在有利气象条件下进行(对于大气污染则称为不利气象条件).第二次世界大战结束之后,冷战局势逐渐形成,国际上长时间被战争的阴云笼罩,为了防止核、生物和化学等大规模杀伤性武器的危害,军事上进行了大量的外场实验,研究核生化物质在大气中的传播、扩散和清除过程.由于洛杉矶烟雾事件、伦敦烟雾事件的发生和核能的有效利用,这些用于军事目的的大气扩散理论和技术方法逐渐转为民用,并随着计算机和电子技术的问世及快速发展,大大推动了大气污染科学研究和大气污染防治应用研究,尤其是我国最近几年发生的大范围、长时间的大气复合污染,进一步促进了对大气污染的广泛深入研究.这些研究首先是从物理过程开始的,洛杉矶烟雾事件发生之后,著名科学家Haagen-Smit(1952年)发现并证实了造成洛杉矶大气污染的原因是汽车尾气等一次污染物经过一系列光化学反应生产的二次污染物O₃所致^[3],至此人们开始系统地对化学过程进行研究,并成功地在数值模拟和预报中同时考虑物理和化学过程.但就大气污

染对人体和生态环境中造成危害的生物过程研究还很成熟,而且几乎与大气污染的物理和化学过程完全分离,导致了大气污染防治研究未能就将物理、化学和生物过程及其产生的危害形成一个有机的整体.

本文从物理过程、化学过程、生物过程、数值模式和防控策略等几个方面就人为源引起的大气污染对人体健康影响的研究进展进行了评述,并提出大气污染危害性识别与控制的核心科学问题及理论框架.

1 大气污染过程研究进展

大气污染是在大气边界层中发生的.大气边界层是指从地面到1~2 km高度左右的大气低层,这一层中的风向、风速、温度、湿度、压强受下垫面、地形及其日变化影响,物理、化学和生物过程自身与相互作用呈现出极为复杂的状态^[4-7].

1.1 大气污染物理过程研究进展

人类最早对大气污染物理过程进行科学研究还要追溯到20世纪初,在第一次世界大战中,由于军用毒剂的诞生和在战场中的大量使用,科学家们开始研究有毒物质在空气中的传输扩散.1915年,德军在伊珀尔(Ypres)战线前沿使用了氯气,造成了约1.5万人中毒,近5000人死亡^[8],当时没有科学的评估方法,主要靠经验获取气象条件对毒气扩散的影响.1936年,Bosanquet和Pearson^[9]提出污染物扩散的浓度呈高斯分布.1943年,美军在澳大利亚一丛林小岛上进行了芥子气扩散实验,测得毒害剂量分布以及暴露人员和防护人员中毒情况.同年,英国也进行了芥子气外场扩散实验,测得大致影响范围.当时由于缺乏科学的计算方法,通常以危害纵深为基线,用扩散角包围的地域来表示危害范围,苏军、美军的扩散角定为40°,英军定为60°,我军1974年外场扩散实验测得扩散角为36°,表明苏军和美军的的标准更接近实际^[8].1947年,英国气象学家Sutton^[10]根据Fick扩散方程在简化的大气条件下得到解析解(即高斯方程),给出了污染物在大气下风向空间分布的萨顿公式,它是假定污染物的水平和垂直方向都是呈正态(高斯)分布,浓度的数值由正态分布的标准差(或称扩散系数),其大小通过大气实验中示踪物(例如二氧化硫、硫化锌、六氟化硫等)的浓度分布测量决定.同一时期,苏联科学家Лайхтман在质量守恒的前提条

件下假设气象场恒定、地形平坦、下垫面均一、湍流扩散与分子扩散相似且分子扩散可以忽略不计,推导出了另一描述大气污染扩散的典型方法——拉赫特曼方程^[11],用于计算毒云浓度或毒害剂量的空间分布、危害纵深、危害地域、对不同防护水平人员的杀伤面积(即威力幅员),用于评价化学弹的设计水平及化学袭击的战斗效能。这两个经典方程均是根据污染物连续方程定常假设后得出的解析解,只是拉赫特曼对垂直扩散系数的表达形式更精细,在一定条件下二者可以相互转换。1961年Pasquill^[12]把扩散参数确定为大气边界层中的稳定度函数,扩散系数随传输距离而增加的关系用图表方式列出。在高斯方程中,扩散系数计算使用了帕斯奎尔公式,而拉赫特曼方程中扩散系数使用了 Γ 函数,二者均可对地形平坦下垫面均匀的条件下进行扩散模拟,从而计算毒剂云团危害纵深和危害程度。陈金周等人^[8]基于这两种方法建立了化学武器效能评价方法。20世纪50年代开始,欧美和苏联陆续建成了大批核反应堆。核工业常规运行中释放的放射性污染物总量是很小的,但其中某些放射性物质的毒性是工业排放物的 $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^9$ 倍,一旦出现泄露事故其后果是灾难性的,在以后发生的切尔诺贝利和福岛核电站的事故影响中得以呈现。为此,美国在20世纪50年代起开展了多次大规模野外试验,如大草原计划^[13]。在1974~1976年,我国为了核反应堆的选址评价,在北京北部开展了一次大型野外实验^[14],得到在山区地面几百米之内的风、温分布,复杂地形上的水平和垂直扩散系数。1975年核防护研究院、中国科学院、北京大学联合在宜昌为建核反应堆进行了大规模大气和长江水污染扩散试验,统计了当地10年的逐时气象观测资料,建立了100 m气象塔,使用了当时最先进的微气象观测、采样和分析仪器,其成果为核反应堆建厂的可行性评价及安全性评价的提供了科学依据。20世纪80年代起我国核工业有了快速发展,采用了国际上通用的安全准则,在大亚湾、秦山、田湾等核电站选址评价和事故应急评估中都采用了数值模式。黄顺祥等人^[15]从2000年开始首次把数值模拟计算引入到毒云扩散研究,完成了哈尔巴岭日本遗弃在华化学武器挖掘回收和销毁工程风险评估,建立了包含102 m气象塔的立体式综合性气象观测系统,进行了哈尔巴岭水槽扩散实验和复杂地形上 SF_6 示踪扩散实验,建立了复杂地形上毒剂云团大气扩散模

式(CDM),并进行了实验验证,2010年将CDM与天气预报模式(WRF)进行耦合,实现了复杂地形上数据同化与高精度化学风险预报。2010年,黄顺祥等人^[16]建立了基于拉格朗日原理的核事故危害评估模式(NDM),实现了NDM与WRF离线耦合,在此基础上发展了大气污染核事故危害预测预警系统(NAPWS)^[17,18]。

从20世纪60年代起,气象界开始对大气边界层开展研究,建立了“边界层气象学”学科,Stull^[19]和蒋维楣等人^[20]分别于1988年和1994年系统地分析了一系列大规模野外观测实验,观测近地面大气层中的风、温、湿及湍流的变化过程。中国科学院兰州高原大气物理研究所和北京大学联合在甘肃黑河地区开展了黑河试验^[21]。城市建筑、供暖、交通等动力热力作用引起城市热岛和风场辐合,对城市风场、温度场的研究促成“城市气象学”。把上述研究成果引入到城市边界层中,结合大气化学,成为“空气污染气象学”的基础^[22]。正态模式的计算方法虽然简单快捷,但应用到诸如山地、城市、沿海的复杂地形条件上时,难以体现污染烟云的散布形态与正态分布的明显差别。从20世纪60年代末污染浓度的计算开始采用数值模式方法,它是在气象场的数值预报基础上得到风场和温度场的时空变化,进而得到湍流场分布^[23],再采用扩散方程的数值解得到在这个气象场中的浓度分布。1983年Pickle^[24]提出了表达复杂地形的 σ 坐标系,从此之后的20年中数值模式研究有了长足的进展。例如美国科罗拉多州立大学的区域大气模拟系统(RAMS)^[25]、北京大学大气环境模式(PUMA)^[26],实现了大气区域尺度的复杂地形上模拟计算气象场分布。20世纪80年代结合数值模式进展,核安全准则也有相应的提升,它要求在核事故发生后,在10 min内给出快捷的放射性浓度分布,可采用正态模式产生的图标,并在30 min内给出数值模式计算结果。为此,美国原子能委员会属下的Livermore实验室、Hanword实验室、Los Alamos实验室等都发展出不同的数值模式^[27]。我国城市大气环境评价始于20世纪70年代初,1973年中国科学院大气物理研究所和北京大学在北京西郊开展一次大规模野外实验,除了气象观测还用照相法测得烟云的垂直扩散系数。20世纪末北京市开展了朝阳区中央商务区(CBD)建成后的大气环境评价。CBD几千米范围内已建和待建建筑物模型都放在风洞中,用颗粒物(例如米糠)的吹蚀法测得此区域

街道上的风速分布,数值模式采用10 m网格精度模拟出该区域三维温度场、风场和浓度场分布.结果表明风洞实验和数值模拟所得到的街区中风速分布有相当好的一致性,证明数值模式有能力计算出高大建筑群覆盖的城市大气边界层几千米范围内的气象场.2003年,李磊等人^[28]应用CFD软件Fluent对城市街区大气环境进行了研究,展现出在街区大气环境中的应用前景.遗憾的是这些研究成果没能在以后的大气污染扩散模拟中得到很好地发展应用.

用于大气扩散模拟的数值模式有拉格朗日模式和欧拉模式两类.拉格朗日模式是跟随流体移动的粒子来描述污染物浓度及其变化,能细致描述大气污染物在大气流场中的扩散和传输(Draxler),它是一种描述污染物扩散的自然方式,模式采用的坐标固定在气流微团上随气流一起移动,输送-扩散方程中不再出现平流项,因此这类模拟中也不会出现“数值伪扩散”现象.以拉格朗日为基础的扩散模式多适合模拟几千米至几十千米区域的污染扩散,是比较高级的扩散模式,需要三维随时间变化的气象数据,且能正确描述湍流扩散过程,因此目前基于拉格朗日方法的扩散模式得到较为广泛的应用,其代表的模式是混合单粒子拉格朗日综合轨迹模式(HYSPLIT)和拉格朗日粒子扩散模式(FLEXPART).由于拉格朗日模式是跟随质点或气团的运动轨迹来模拟的,因此对于持续源长时间、远距离传输扩散情况下,其计算量会急剧增加,影响了模式的使用和推广.欧拉方法是相对于固定坐标系描述污染物的输送与扩散,用欧拉流体速度的统计特征来表述浓度统计量.为了减小数值伪扩散误差,欧拉型模式求解方法包括有限差分、假谱、有限元等多种计算方案.差分法目前适用较多,其优点在于直接将输送-扩散方程离散化,然后再求解离散方程、思路简单、明了、非常直观便于程序化计算.但是,这类方法所面临的主要问题是计算的数值稳定性和计算过程中所出现的“数值伪扩散”问题,这些问题和所选用的差分方案密切相关.目前为了满足数值方案的稳定性和减小“数值伪扩散”的影响,这类模式大多采用隐式或半隐式方案.假谱法的基本思路是将浓度场从物理空间变换到谱空间中,在谱空间中计算浓度的导数(即 ∇C 和 $\nabla^2 C$),然后在物理空间中计算局地乘积项和时间积分求出浓度的空间分布和时间变化.这类模式的数学方法主要采用快速傅利叶变换技术,可以把平流扩散方

程变换为谱空间的常微分方程,其计算精度很高(因为空间导数的计算是惟一的),在很大程度上消除了“数值伪扩散”造成的误差.但这种方法所遇到的一个困难是边界条件的确定相当复杂.有限元方法的核心是将所考虑的区域分为有限数目的子区,这些子区上的值用一系列简单的离散函数来表示,如低阶多项式等.然后,在各子区上求解多元方程组,在求解过程中要保证子区边界上值的连续性.这类方法的关键在于在各个子区上寻找恰当的离散函数来表示该子区上变量的值.有限元方法在模拟复杂地形扩散时比较方便,但存在子区上函数的确定有很大的主观性和子区分得太多计算量就非常大的缺陷.欧拉模式一般依据K理论(梯度理论)来实现方程的闭合,湍流通量一般假定与平均梯度成比例.水平和垂直K系数一般依赖于大气边界层结构.在模拟较大尺度区域的扩散问题时欧拉方法具有一定优势.它易于加入污染源变化、化学变化和其他迁移清除过程,适合处理较大尺度区域的大气输送和扩散问题.虽然欧拉型模式在近年来有巨大发展,但无论那种模式都摆脱不了计算过程中差分方案的数值稳定性问题.目前应用最为广泛的区域多尺度空气质量模拟系统(CMAQ)、空气质量综合模拟系统(CAMx)、新一代空气质量模式(WRF-Chem)、嵌套网格空气质量预报模式系统(NAQPMS)和全球尺度空气质量模式(GEOS-Chem)就是基于欧拉方法研发的.

1.2 大气污染化学过程研究进展

1872年英国化学家Smith提出的“酸雨”现象首次对大气污染中的化学问题进行了科学描述^[2],但人类真正重视大气污染化学过程是在洛杉矶光化学烟雾事件和伦敦烟雾事件发生之后.1943年开始的洛杉矶光化学烟雾事件,造成了大量的人员伤亡和巨大的财产损失,严重破坏了生态环境.1952年发生的伦敦烟雾事件导致了3900人过早死亡,成为20世纪十大环境公害事件之一.伦敦烟雾事件的发生使人们注意到对人员造成严重危害的不仅是煤燃烧直接排放的 SO_2 ,而主要是由 SO_2 经过化学反应生成的二次污染物硫酸.进一步的科学研究认为,这些污染物实质上是气体和气溶胶的混合物.由于人们在很长一段时间内对洛杉矶烟雾事件的科学认识不足,导致污染控制效果不佳.自Haagen-Smit等人提出汽车尾气导致洛杉矶烟雾事件后,1963年Altshuller等人^[29]模

拟汽车尾气排放在大氣中几种烃和醛与一氧化氮的光化学反应,进一步揭示了大氣污染化学过程的神秘面纱. 20世纪70年代以欧美为主的酸雨席卷了全球众多国家,人类对酸雨的控制大大地促进了大氣污染化学过程的研究. 大氣污染化学过程按影响方式可以分为以伦敦烟雾为代表的煤烟型(含硫化化合物为主)、以洛杉矶光化学烟雾为代表的汽车尾气型(含 O_3 和氮化合物为主)和以我国京津冀雾-霾污染为代表的复合型(含氮化合物和含硫化化合物为主的混合物),还有具有明显自身特征的酸雨化学过程.

汽车尾气型光化学烟雾的研究是从洛杉矶光化学烟雾事件开始的. 洛杉矶光化学烟雾是汽车、工厂等污染源排入大氣的 NO_x 和挥发性有机物(VOCs)等一次污染物在阳光作用下发生光化学反应生成 O_3 、醛、酮、酸、过氧乙酰硝酸酯(PAN)等二次污染物,一次污染物和二次污染物的混合物形成的浅蓝色有刺激性的烟雾. 在洛杉矶光化学烟雾事件中,人们发现污染物浓度与交通量的峰值有显著相关,推断大氣污染的主要来源是汽车尾气排放. 人们发现 NO_2 早上的峰值滞后交通早高峰约3 h, O_3 峰值滞后约5 h. 傍晚时 NO_2 的峰值很弱只能勉强识别,而 O_3 没有出现峰值. 这就定性地解释了 NO_2 和 O_3 不是汽车直接排放的污染物,而是在白天阳光作用下经过化学反应生成的二次污染物. 进一步研究发现,大氣中的VOCs参与光化学反应,并在实验室中成功地多次重复了大氣环境中发生的此类光化学反应. 1961年Leighton^[30]对大氣中污染物的光化学反应做了比较完整的研究. Heicklen^[31]提出了城市大氣中NO通过光化学反应转化为 NO_2 的机理,指出在光化学反应中OH自由基是重要载体,并给出了一系列光化学反应方程式,得出最终生成硝酸盐而终止反应. 这些研究成果给出了汽车尾气型光化学烟雾的主要化学机理,对20世纪80年代以后洛杉矶烟雾污染控制起到了关键作用. 在20世纪初期人们曾经认为大氣中还原性气体是被 O_3 和 H_2O_2 氧化的,后来认识到起氧化作用的是大氣中存在高活性的自由基. 由于自由基在其电子壳层的外层有一个不成对电子,它们对于增加第二个电子具有很强的亲和力,因此起到强氧化剂作用,也就是说大氣具有很强的氧化性. 大氣中自由基主要包括OH, HO_2 , RO, RO_2 自由基,其中OH自由基起到支配作用. 大氣中OH自由基主要来自 O_3 紫外光解产物的活性氧(O)与空气中水分子的反应,因此 O_3 的浓

度、空气湿度和紫外辐射强度决定着OH自由基生成速度,而各种消耗OH自由基物质的含量与反应活性则决定着OH自由基的去除速度^[32]. 王明星^[33]把 NO_x 和VOCs的光化学反应分为烷烃类、烯烃类和芳香烃类,并给出了各类的化学反应方程式,充实了汽车尾气型光化学烟雾的化学机理. 唐孝炎^[34]研究指出燃烧产生的高温($>2100^\circ C$)同样可以将空气中的 N_2 氧化成 NO_x . 虽然夜间没有光化学反应,但Platt等人^[35]研究发现夜间 NO_3 , N_2O_5 和 O_3 等组分在对流层的化学过程也很活跃,在大氣污染化学过程中同样起着重要作用,并给出了相应的化学反应方程及其反应动力学方程,开启了对夜间大氣污染化学过程的研究. 虽然对汽车尾气型污染的化学机理有了系统的认识,但部分化学反应和光化学反应方程式是研究者的推测,仍有待进一步验证.

1952~1962年期间,伦敦先后发生7次明显的烟雾事件,过早死亡累计人数达7390人^[31]. 伦敦烟雾事件发生主要原因是燃煤产生的 SO_2 及其被氧化形成硫酸盐与燃煤产生的粉尘相结合,导致表面大量吸附水成为凝聚核,使之形成浓雾^[36]. 洛杉矶光化学烟雾是在高温低湿的条件下以汽车尾气为主, NO_x 和VOCs经过光化学反应形成,而伦敦烟雾是在低温高湿条件下主要因燃煤产生的 SO_2 及其反应生成硫酸盐所致. 相对于洛杉矶烟雾经过约30年才基本厘清其复杂的光化学机理不同,伦敦烟雾的化学过程相对简单. SO_2 在大氣中氧化产生 H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ 和有机硫化物,包含 SO_2 的光解作用、自由基与 SO_2 的反应和表面上的反应或溶入水滴中发生的液相反应. SO_2 的光解生成 SO_3 ,进一步与水气生产 H_2SO_4 , 1971年Bulfalini^[37]在实验室中重复了这个光氧化过程. 但光化学反应的机理未能得到直接证明,推断的反应方程式中出现了 SO_4 ,可是没有 SO_4 中间产物的直接证据^[30]. 2006年Wallace和Hobbs^[38]提出了 SO_2 转化为 H_2SO_4 的两种反应机制: (1) SO_2 在OH自由基和载体物质M的作用下生成 HSO_3 , HSO_3 与 O_2 反应生成 SO_3 和 HO_2 ,或者 SO_2 在活性O和伴随反应物M的作用下生成 SO_3 ,然后 SO_3 与水作用生成 H_2SO_4 ; (2) SO_2 在云滴中生成 $SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^- 和 SO_3^{2-} ,再快速生成 H_2SO_4 . Daniel^[39]认为 $SO_2 \cdot H_2O$ 生成 HSO_3^- 和 H^+ 后被 H_2O_2 氧化生成 H_2SO_4 . 这几种反应机制中, H_2O 都起到重要作用,这些推断对伦敦烟雾事件往往发生在低温高湿的条件下是吻合的,但具体化学反应机理

至今仍不十分清楚.

中国2013年1月遭遇了严重的灰霾污染, 污染面积达130 km², 8亿人遭受到污染, 监测结果表明74座城市PM_{2.5}日平均浓度超过中国环境标准75 μg m⁻³. Gustafsson等人^[40]基于同位素方法研究指出生物质燃烧和化石燃料燃烧一次排放的碳质气溶胶是南亚灰霾形成的主要原因, 但Huang等人^[41]研究结果表明, 北京、上海、广州和西安等4个城市中二次气溶胶和有机气溶胶分别占30%~77%和44%~71%, 复杂的大气复合污染和二次细颗粒物才是我国灰霾形成的主要原因^[42~45], 2014年Guo等人^[46]指出中国雾霾污染与全球其他国家呈现出明显的不同特征. Molina组织的MILAGRO项目中对墨西哥城的霾问题进行了系统研究, 研究者们一致认为一次排放细颗粒物, NO_x, SO_x, VOCs和NH₃是致霾重点污染物^[47~49], 但对我国呈现的氮氧化物、硫氧化物和氨为主同时造成重霾污染仍然难以进行科学解释. 目前, 中国整体上以PM_{2.5}和O₃污染为主, O₃污染主要发生在夏季, PM_{2.5}主要发生在秋冬季, O₃生成光化学反应机理基本清楚. 虽然最近4年京津冀、长三角、珠三角PM_{2.5}浓度下降了30%左右, 我国PM_{2.5}的污染已经得到一定程度的缓解, 但污染程度仍明显超过其他污染物. PM_{2.5}为机动车尾气、道路扬尘、工业粉尘、黑炭等一次污染物和经化学反应和光化学反应生成的硝酸盐、硫酸盐、铵盐等二次污染物的混合物, 复杂的大气复合污染和二次细颗粒物才是我国灰霾形成的主要原因. NO_x和SO_x经OH, NO₃和O₃等自由基分别进行光化学氧化形成二次细颗粒物的机制基本清晰, 1991年Luria和Sievering^[50]给出了SO₂在H₂O₂作用下在云滴中生成SO₄²⁻的液相氧化机理; 2000和2012年, Kuimala等人^[51]和Mauldin等人^[52]先后给出了SO₂在OH氧化基作用下和SO₂在Criegee中间体作用下生成H₂SO₄的均相氧化机理; 2013年Harris等人^[53]给出了SO₂在TM催化作用下生成SO₄²⁻的非均相氧化机理; 同期Ma等人^[43,54]给出了NO₂和SO₂在OH自由基的作用下分别生成HNO₃和H₂SO₄的光化学反应和化学反应机理. 但在我国SO₂-NO₂复合致霾效应中SO_x和NO_x共存, SO₂和亚硫酸盐向硫酸盐的转化速率显著加快, 即NO_x是促进SO₂转化为硫酸盐的关键因素^[55~57], He等人^[57]在2013年1月北京地区重霾期间的观测数据和烟雾箱模拟实验中证实了该结论. 对于NO_x, SO_x和自由基混合在一起发生反应的研究一直就是一个热点

和难点. 早在1960年Renzetti和Doyle^[58]发现, 如果1 ppm NO(而不是NO₂)加到含有0.5 ppm SO₂的相对湿度为50%的空气中, 在辐射时阻碍而不是增进气溶胶的生成, 认为SO₄在NO的作用下转化为SO₃. 1965年, Altshuller和Bufalini^[59]提出了SO₃与NO进一步反应生成SO₂和NO₂; 1991年王明星^[33]指出这个过程在实际大气中并不重要, 因为NO浓度很低, 反应过程需要SO₂^{*}(激态SO₂分子), 而SO₂^{*}与NO碰撞的概率很小. 监测和实验结果均表明, 在NO_x, SO_x, NH₃和VOCs的混合物经过化学反应和光化学反应, 相互之间表现为不是阻碍而是促进了颗粒物的生成, 主要生成硝酸盐、硫酸盐、铵盐和二次有机气溶胶(SOA)^[60,61]. 2016年Wang等人^[60]研究发现NO₂在SO₂液相氧发反应生成硫酸中发挥了关键作用, 认为NO₂(g)和SO₂(g)在H₂O(aq)中反应生成硫酸和HNO₂, 而NH₃, NO₂(g)和SO₂(g)在H₂O(aq)中反应生成硫酸铵和HNO₂, 这一新的反应机理的提出同时解释了伦敦烟雾和中国重霾污染中NO₂所起的多重作用. 2016年Cheng等人^[61]结合外场观测、模型模拟和理论计算, 发现在雾霾的液态水中NO₂可以作为氧化剂将SO₂转化为硫酸盐. Wang等人^[49]研究发现NH₄⁺/(NH₄⁺+NH₃)和硫酸盐、硝酸盐和铵盐(SNA)与PM_{2.5}的浓度成明显的正相关, 这表明NH₃到SNA在PM_{2.5}的形成中起到了重要作用, 尤其是在低温高湿的条件下. SO₂和NO₂, SO₂和NH₃对典型矿物粉尘(α-Fe₂O₃和γ-Al₂O₃)的协同作用在实验室中得到了证实^[57], 但它们之间复杂的化学过程及光化学机理仍需进一步研究.

随着计算和电子技术的发展, 数值模式得到了快速发展, 大气污染化学过程逐步引入到数值模式中. 但由于受到计算能力的限制, 1969年Friedlander和Seinfeld^[62]提出了由7个主要反应方程式的光化学烟雾形成的化学动力学机理. 1996年Jenkin等人^[63]发展的光化学反应机理包括了120多种VOCs, 7000多个反应和2500个物种. 虽然计算机的容量和计算能力得到了大幅提升, 但要细致地考虑这些化学过程仍然不现实, 而且一些化学过程的反应机理仍然不清楚, 因此目前在模式中不能直接使用待定化学机理, 而是将它与烟雾箱实验结果进行对照, 确定VOCs各种反应途径, 并进行归纳合并, 然后用于模式模拟计算.

1.3 大气污染生物过程研究进展

大气污染生物过程主要体现为大气污染对人体

健康的影响。大气污染物主要经过呼吸道进入体内,细粒子可进入肺泡,极细粒子甚至可进入血液,引起呼吸系统疾病、心血管疾病、癌症、胎儿发育异常等,导致过早死亡^[64~67]。Lelieveld等人^[68]基于流行病研究评估了全球疾病负担,包括PM_{2.5}和O₃对健康的长期影响,虽然因不同地区污染物成分不同、监测数据缺乏等原因难以定量评估大气污染与过早死亡的直接关系,但通过使用全球大气化学模式模拟分析了城市和农村环境中过早失衡与七种排放源类型之间的联系,计算得出大部分PM_{2.5}造成的环境空气污染导致全球每年330万人过早死亡。2016年Liu等人^[69]研究发现中国因PM_{2.5}引起137万人过早死亡;Zhang等人^[70]研究指出中国已成为全球环境空气质量最差的国家之一。Lim等人^[71]研究表明,1990~2010年全球疾病负担研究将环境PM_{2.5}浓度排在所有健康危险因素的第9位。根据世界卫生组织(WHO)报告,2012年有370万人的过早死亡与全球环境空气污染有关(<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>)。Zhang等人^[72]研究结果表明仅国际贸易隐含的PM_{2.5}跨界污染在2007年就造成全球约76万人过早死亡,约占全球PM_{2.5}污染造成的过早死亡人数的22%。WHO在2005年的《空气质量准则》中指出,PM_{2.5}年均浓度35 μg/m³比10 μg/m³的人员死亡风险约增加15%(http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/)。Shi等人^[73]研究结果表明,暴露≥6 μg/m³比<6 μg/m³的死亡率有更大的影响,短期暴露与死亡率之间的关系在整个暴露分布中基本上是线性的。早在1952年Amdur等人^[74]发现人们暴露在0.088~0.125 ppm H₂SO₄时,呼吸速度就会增加。硫酸的气味阈值0.15 ppm,人们在5 ppm的H₂SO₄环境中暴露10~30 min就会增加肺的抵抗力,更高的暴露将加重肺炎问题,而SO₂的味觉阈值和气味阈值分别为0.3和0.5 ppm。研究表明^[75,76],高浓度PM_{2.5}可引起人员肺功能下降、咳嗽、哮喘、呼吸困难等症状,导致各种呼吸道疾病和心血管疾病,患癌率和慢性病患者的死亡率的可能性也随之增加。路婵等人^[67]研究表明汽车尾气排放物NO₂暴露孕期显著增加儿童哮喘等过敏性疾病风险,工业排放污染物SO₂与PM₁₀孕期暴露显著增加儿童耳炎、感冒等呼吸系统感染风险,证明了“儿童疾病胎儿起源”假设,发现了孕期环境空气污染物长期暴露对儿童过敏与感染性疾病的发生与发展具有显著性影响。Lippmann等

人^[77]研究发现,煤燃烧产生的PM_{2.5}导致心血管疾病和肺癌(LC)死亡风险增加,但是非燃煤产生的来源导致此类健康风险的证据要弱得多,所以仅仅使用非特异性PM_{2.5}质量浓度可能低估了PM_{2.5}的总体毒性。另外,Li等人^[78]研究表明,大气污染物对人体健康的影响随气象条件而改变,例如极端温度影响PM₁₀和O₃导致的心血管死亡率。Day等人^[79]研究发现臭氧污染与心血管健康相关,即使在臭氧暴露浓度低于影响肺功能的暴露浓度和美国国家环境保护局目前执行的臭氧空气质量标准情况下,随着臭氧浓度的升高,受试者血小板活化(凝血的危险因素),血压也会升高。

大气污染对健康影响本质上体现在大气污染生物过程。大气污染物分为化学物质和生物物质,大气污染生物过程按照对健康影响的毒性机理,可分为化学物质对健康的影响和生物物质对健康的影响两类。WHO空气质量指南和国家监管政策是基于依赖于PM_{2.5}质量浓度的暴露响应函数,隐含地将所有细颗粒处理为同等毒性,而不考虑其来源和化学成分,而研究表明含碳颗粒比地壳材料、硝酸盐和硫酸盐更具毒性^[80,81]。Jaenicke^[82]研究结果表明粒径在0.2~50 μm的大气颗粒物中,一次源生物气溶胶颗粒的质量浓度约占25%,其丰度与气象条件、下垫面性质、海拔高度和周围环境相关^[83~85]。生物气溶胶作为大气颗粒物的重要组成部分,在大气中参与了一些物理化学过程,它们的产生源在不同的环境中发生不同的变化^[82,86,87]。不同种类的大气污染物通过相应的形式对人体健康造成损伤。

大气污染中化学成分的毒性机理可分为氧化应激反应和脂质过氧化与DNA损伤两方面,引起炎症反应、心脑血管疾病、肿瘤和出生缺陷等^[88]。人体内储备的抗氧化剂通过吸收和缓冲体内氧化性及还原性物质来调节氧化还原的平衡,抗氧化剂提供了细胞氧化还原的基本信息,它们影响生物和非生物与应激反应最大防御能力相关的基因表达^[89]。当大气污染物进入呼吸系统、肺泡甚至血液中时,这些污染物中包含多种粒子核、大量吸附在其表面的多环芳烃(PAHs)等化学成分和重金属,并存在稳定的自由基,这些自由基促进体内活性氧(ROS)和其他氧化性物质或自由基生成(尤其是羟基自由基)^[90],由于颗粒物表面能够通过其多孔表面吸附大量的活性有机物而通过醌的氧化还原反应循环过程释放ROS,破坏细

胞内氧化性物质(ROS、氮自由基等)和过氧化氢酶(CAT)、超氧化物歧化酶(SOD)、抗坏血酸等抗氧化物质的平衡^[89],造成氧化损伤及炎症反应,影响ROS-抗氧化剂之间相互作用而获取新陈代谢和环境信号的代谢平台,进而影响生物体适应环境过程和细胞凋亡过程执行的感应系统^[91].当外源性物质进入机体内时,人体本能地生成ROS进行防御,但同时引起如核酸、脂质、蛋白质等细胞大分子损伤^[92].研究表明通过ROS进行的基因表达调整和导致的氧化应激是一种重要的致癌机制,表观遗传效应作用基因表达能够导致增长信号的模仿和放大.氧化应激能够导致DNA键的断裂和酶的不完全修复机制,该机制将导致染色体改变.这些改变反过来会作用于基因扩增,改变基因的表达并且呆滞杂合性丢失,从而促进癌症发展^[93~95].这一机理说明大气污染物氧化应激反应是非线性的,且存在阈值.在一个慢性炎症环境中,ROS的固有产生能够引起相当大的组织损伤^[92].因此,人们经常受到慢性炎症疾病的困扰,尤其是肺部局部受损的患者对吸入的大气污染物产生更加不利的健康影响,这也解释了在伦敦烟雾事件中为什么死亡者中老人居多.

人体生物检测结果表明大气污染物的暴露和高频的DNA损伤存在关联^[96],DNA氧化性损伤对癌症发展有贡献,目前至少有两种机制被认为起到了重要作用^[97,98].第一种机制认为反应是通过基因表达的调整来影响细胞内的信号通路.许多致癌的金属(Cd, As, Ni等)能够导致ROS的生成,从而激活氧化还原敏感转录基因和改变ROS相关表达基因,大气颗粒物中的金属能够引起DNA甲基化改变和组蛋白修饰,导致表观遗传沉默或者基因表达活化^[99].第二种机制则认为反应发生是通过感应基因的损伤(如突变、键断裂、染色体重排)和DNA复制的阻碍而发生的.由于ROS能够引起DNA链断裂和DNA氧化,从而形成引发癌症的诱因,研究表明在肺部细胞中产生ROS是致癌作用最重要的机制^[100].ROS在反应的过程中,金属能够被过氧化氢氧化,如 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ ^[101].这一反应被认为是造成生物体内DNA损伤和脂质过氧化最重要的原因,DNA损伤和突变数量的增加驱使着恶性过程转化的发生,研究表明体内氧化损伤引起突变的癌症蛋白通过影响线粒体的功能来反馈和放大整个过程,促进恶性细胞转化数量的快速上升,所以许多恶性过程都包含

了线粒体ROS的产生和增加过程^[102].ROS通过和细胞膜的磷脂反应生成磷脂过氧化物自由基(LOO[•])和丙二醛(MDA)等有毒醛类,进而改变膜的通透性和微循环,进一步激活核因子产生其他促炎反应中介物,MDA能够诱发基因突变和致癌.动物实验结果表明,脂质过氧化产生的复杂多样的活性亲电子产物、自由基、蛋白质及DNA进行反应,动物脂肪通过过氧化反应的消耗,强烈地影响着动物乳腺癌和乙状结肠癌的发病率^[88,103].

相对于大气中化学成分对健康的影响,大气中生物成分对健康的影响研究相对较少^[104].Samet等人^[64]研究结果表明含有各种微生物或生物大分子的生物气溶胶能引起各种呼吸道疾病,且这种气溶胶的健康效应已经受到医学界的广泛关注.大气中生物成分以生物气溶胶的形式存在,是大气颗粒物的重要组成部分^[104,105].生物成分具有活性和独特的健康效益,主要表现为能够造成呼吸系统感染、导致过敏和毒性反应等3个方面.与化学物质最大的区别是生物物质进入体内后在一定条件下可以自我繁殖,因其这一特性,对于特定劣性微生物没有阈值.呼吸系统感染是最常见的致病方式,比如一些生物气溶胶引起流感、麻疹、肺结核等感染性疾病^[106,107].致敏也是生物气溶胶常见的健康效应,许多细菌、真菌通过分泌过敏原引发过敏反应,比如过敏性鼻炎、鼻炎、哮喘、花粉症等^[108].Reboux等人^[109]研究表明,嗜热多胞菌是引发过敏性肺炎的主要致病菌,而空气中常见的青霉菌属、曲霉菌属、孢子菌属等真菌都可以分泌过敏原,引发过敏性呼吸系统疾病^[110].生物气溶胶中的内毒素对人体健康的影响也很普遍,研究表明吸入过量的内毒素能造成呼吸系统障碍及炎症^[111~113].Cascio等人^[114]研究发现生物气溶胶能够促进健康人的血压显著增加;Zhong等人^[115]研究进一步揭示其主要原因是存在内毒素和 β -1,3-D-葡聚糖.生物气溶胶暴露还可以导致不可逆的慢性肺功能减退的慢性阻塞性肺病^[116],有些真菌气溶胶还可以致癌,比如已有证据表明黄曲霉所分泌的黄曲霉素导致肝癌^[117].

大气污染物毒性和人体健康是直接关联的,如何将二者统一至今仍是本领域研究的重点和难点.2014年白春礼^[118]指出:一方面要从环境毒理学出发,发展技术、评价方法体系,开展颗粒物的生物有效性与毒性的生物学机制研究,发展大气污染物对人体健康影响的剂量-反应关系,逐步确定不同污染物对人

体健康的影响阈值;另一方面,研究大气污染物、环境、疾病、气象条件之间的内在联系,进一步明确大气污染物的主要健康危害、致病因子、风险水平和易感人群。值得注意的是,生物气溶胶对健康影响因不存在阈值而遵循自身规律,发展其监测预报与评价方法和技术同等重要。

2 综合数值模式研究进展

2.1 排放源

在早期的大气污染模拟中,排放源通常为单一污染物的点源、线源、面源和体源,分别应用于高斯扩散模式或拉赫特曼瞬时点源推导出来的连续点源、线源、面源和体源模式中。从20世纪80年代起,美国、欧洲和日本等逐步建立了本国或本地区较为完整的源清单,并对全球污染源排放清单进行了估算。Streets等人^[119]对2000年亚洲气体和气溶胶排放源清单进行了研究,估算了亚洲64个国家和地区主要排放源并进行了网格化;2006年张强等人^[120]对人为颗粒物排放源清单进行了系统估算。清华大学^[81,121-123]开发了多尺度排放源清单模型(MEIC),先后完成了以2008和2010年为基准年分辨率为0.25度的亚洲人为源排放清单(MIX),该排放源清单集成了MEIC、日本和中国台湾地区源排放清单(REAS2)、中国氨排放清单(PKU-NH₃)、韩国源排放清单(CAPSS)等成果。将MEIC清单根据季节、周和日变化的时间分配系数、路网、人口、地理信息等空间分配系数以及大气化学机制物种谱分配系数,将MEIC清单进行时间、空间和物种分配得到三维网格排放源,并与空气质量模式耦合。为了直接为空气质量模式提供排放源输入项,1996年美国北卡罗来纳大学环境模拟中心开始研发污染源排放模式(SMOKE),该模式通过时间、空间和物种分配,将各种形式的排放源清单转化为空气质量模式(如CMAQ, CAMx, WRF-Chem)需要的三维网格排放源强。由于污染源排放类型复杂,排放因子和活动水平较难选取,而且空间分布极不均匀,因此污染源排放清单及其时空分布具有较大的不确定性。排放因子的选取会直接影响污染物排放总量估算的准确性,由于排放因子一般是通过排放源测试获得一定数量样品计算出来的,仪器的测量误差、源测试的随机误差和代表性等将导致排放因子的不确定性,因此在排放源清单建立的过程中其不确定

性是固有存在的^[124]。调查数据的时效性和准确性均难以得到保证,这也是自下而上方法计算的排放源清单固有的缺陷。这类排放源清单的优点是采集的数据比较直接,可与实际排放源进行一一对应,从而便于指导对排放源的控制,但也存在调查数据不确定性较大、某些数据来源缺乏客观性、更新周期过慢等非常明显的缺点。为了弥补上述缺点,基于卫星遥感和地面观测污染物监测资料反演排放源的自上而下的计算方法得到重视。基于卫星遥感资料的排放源反演方法是一种更新和改进基于自下而上方法建立的排放源清单的有效方法。卫星遥感观测被广泛认为是一种定量评估SO₂, NO₂大气污染时空分布特征的最重要工具之一,并广泛应用于评估和反演中国地区SO₂, NO_x排放源^[54,125-129]。由于NO₂, SO₂等对流层污染物主要分布在边界层以内,是卫星观测敏感度最低的部分,因此基于卫星观测反演的大气成分产品具有较明显的误差,基于卫星资料的污染源反演亦存在较大的不确定性。

采用自上而下方法间接估算排放源可为空气质量模式提供高时空分辨率、多排放参数、定期动态更新的排放源清单。大气污染排放源反演自20世纪80年代开始研究并逐渐发展,发展比较早的方法有受体模型和卡曼滤波法^[2],利用数值模式反演污染源强度成为源反演的主要方法之一。传统的排放源反演方法共同的缺点是反演过程中没有充分考虑动态的物理化学过程,为此曾庆存和吴琳^[130]近期提出基于伴随原理的排放源反演理论方法,并给出适当近似假设后的解析解。该方法最突出的特点是计算非常快捷,但对复杂的空气质量模式的适用性需要验证。上述国内外诸多研究表明,采用各种源反演模型可获得排放源的动态时空分布特征,减小排放源清单的不确定性。将自下而上的计算方法得出的排放源清单(真实的排放源清单)作为自上而下的计算方法的初始场,反演动态排放源清单(虚拟排放源清单),可以有效提高预报准确率,同时将调查的真实源清单与反演的虚拟源清单进行耦合,实现大气污染控制的目的。但这些方法反演的准确性和时效性仍难以满足高精度空气质量预报的实际需求,同时满足准确性和时效性需求的排放源动态反演方法尚不成熟。

2.2 气象模式

大气污染扩散过程实质上取决于气象条件或扩

散条件,受天气系统和大气边界层稳定度的控制,它遵循着自身规律,人们意识到其具有可预报性,并在20世纪初描述它的斜压流体力学方程组。早在1901年,天气预报奠基人之一Abbe^[131]提出了大气运行状态由非常复杂的空气流体力学方程所控制。1904年,挪威著名气象学者Bjerknes^[132]基于Abbe的理论首次明确提出了数值天气预报理论基础,认为原则上大气初始状态、边界条件和各种大气动力学方程共同决定了大气未来状态。1910年,英国科学家Richardson^[133]首次提出基于Bjerknes理论直接采用“数值积分”的办法来求解这一问题,并付诸试验,但因没有充分考虑天气系统中对流、阵风、重力波、湍流等物理因素和时间步长对预报结果影响的数学因素,导致预报结果是虚假噪音^[134]。针对这个问题,Rossby^[135]和Kibel'(Кибель')^[136]分别于1939年和1940年提出了“滤波”概念,考虑声波、重力波和Rossby波的影响,将大尺度涡旋运动分离出来单独计算,成功进行了数值天气预报。第二次世界大战以后,全球地面和高空观测密度和范围大大增加,随着1946年美国第一台电子计算机ENIAC的诞生,迎来了高速计算的电子计算机时代,数值模式的初值条件和积分有了强有力的支持。20世纪50年代,Charney等人^[137,138]和Rossby^[139,140]相继采用当时世界上最先进的ENIAC和BESK计算机基于滤波方法构建数值天气预报模式,成功地制作了现代数值天气预报产品,1954年美国率先实现了业务化数值天气预报。在滤波模式取得成功后,1951年Charney^[141]意识到虽然滤波模式对副热带大尺度大气动力过程的认识比较有效,但其模式原理太过简单,其精度不足以满足日益发展的数值预报发展需求,从滤波模式到原始方程模式是未来数值预报模式的发展方向。Zeng^[142]于1961年在苏联提出了半隐式差分方法,首次实现了应用天气系统原始方程进行数值天气预报,克服了滤波方法固有物理和数学上的缺陷;1966年美国基于该方法实现了业务预报。随着湍流、辐射、非绝热、摩擦、水汽凝结等物理过程的发展,众多的气象学家逐步认识到次网格物理过程参数化对模式的重要的影响,越来越多的气象学家将大气物理参数化方案加入到数值天气预报的模式中来,并逐步走向成熟。1965年,Smagorisky等人^[143]构建了原始方程数值天气预报模式及其物理过程参数化方案,虽然模式还比较简单,参数化方案也不够完善,但因在数值天气预报模式设计上的重大

突破,为现代数值天气预报模式的研究和应用奠定了坚实的理论基础。

全球数值天气预报的蓬勃发展始于20世纪80年代。得益于高性能计算机的发展,各主要气象大国的数值天气预报模式从低分辨率到高分辨率,从简单到复杂,从单一尺度到多尺度模式得到快速发展。在过去30多年期间,大气科学研究在以下几个方面经历了非常巨大的进步,包括观测资料日益丰富(卫星、雷达、航测等)、物理过程参数化方案日益成熟、海气耦合蓬勃发展、云微物理、陆面过程等研究进一步完善成熟。科学家将这些成熟的技术应用到数值天气预报模式中,逐步提高了预报技巧。进入21世纪后,集合预报和资料同化技术改进了数值预报模式的准确率。在20世纪80年代,中尺度气象数值模式取得了很好的发展,90年代以来一些中尺度模式及模拟系统在世界各国得到广泛应用,如美国国家环境预报中心(NCEP)研发了业务预报中尺度模式(Eta)、海军舰队数值气象和海洋中心(FNMOC)耦合了海洋-大气中尺度预报系统(COAMPS)、科罗拉多州立大学(CSU)研发了区域大气模拟系统(RAMS)、美国国家大气研究中心(NCAR)和美国宾州大学(PSU)发展的新一代中尺度非流体静力模式(MM5)、英国气象局研发了业务中尺度模式(UKMO)、法国研发了中尺度非静力模式(MESO-NH)、日本研发了区域谱模式(JRSM)、加拿大研发了中尺度可压缩共有模式(MC2)等。到20世纪末,由于世界各地气象研究机构开发的气象模式相对独立,缺少通用性,科研和业务应用都很不方便。为此,NCEP和美国国家大气研究中心(NCAR)等科研机构从20世纪90年代后期在MM5模式基础上开始研发统一的气象预报模式(WRF),由于WRF为完全可压缩非静力模式,自2000年研发以来很快成为全球应用最为广泛的区域模式。21世纪以来,中国气象局开始了自主研发全球预报系统GRAPES新一代数值预报系统的新征程^[144],全球模式GRAPES_GFS在2009年完成了前期试验,发布了准业务版本1.0。2016年GRAPES_GFS顺利实现了业务化,其预报技巧较T639模式有了较为明显的改进和提升。GRAPES_Meso是GRAPES区域中尺度数值预报系统的英文名缩写,模式核心部分是GRAPES预报模式动力框架以及经过优化选取和改进的物理过程参数化方案。2004年3月2.0版本开始业务应用,2007年GRAPES版本升级为2.5版本,在2010年升级

为3.0版本并对面向高分辨率模式进行了多项改进,在地形处理方面,后者对高分辨率地形数据采取滤波方法,使预报降水的量级分布更为合理.在垂直分层方案中,后者通过对历史预报结果分析发现模式预报在某些地区存在系统偏差,对大气下层模式的分层进行改进,使模式动力框架与陆面过程参数化方案之间耦合更为协调,减少了系统预报偏差.2013年6月升级为3.3版本,2014年6月升级为4.0,目前已具备较好的预报能力.

2.3 空气质量模式

空气质量数值模拟是进行大气污染预报、大气污染过程研究以及大气污染治理对策研究的主要手段.空气质量模式大致可以分为两类,一类是无化学反应的预报模式,主要由扩散模式和统计模式组成;另一类是既考虑气象场影响又考虑复杂化学反应的大气化学模式.空气质量数值模式一般由气象模块、排放源处理模块和大气化学模块组成,包括污染物的传输、扩散、迁徙、转化、干湿沉降等物理和化学过程.

目前常用的空气质量模式主要包括WRF-Chem, CMAQ, CAMx等.美国国家海洋和大气管理局(NOAA)和其他部门联合开发的在线耦合空气质量数值模式WRF-Chem^[145],是在NCAR开发的WRF中加入大气化学模块发展而成.由于WRF-Chem将气象模式与化学传输模式在时间和空间分辨率上实现了双向耦合并在线反馈,用于模拟气体和气溶胶排放、输送、混合扩散和化学转化过程,主要用于区域尺度空气质量研究、云化学研究等,是目前发展最迅速最具发展前景的空气质量模式之一.美国国家环境保护局(EPA)大气模型和分析部开发的第三代空气质量模拟系统(Models-3),通用CMAQ是Models-3的核心部分,适于研究不同尺度大气污染物化学和输送扩散过程^[146].CMAQ模式化学传输模块(CCTM)包含了干沉降清除、气溶胶-云滴相互作用和降水清除、硫酸/水汽系统二元均质核化、粒子凝结和凝固增长、气相前体物产生的有机气溶胶组分等化学反应机制和气溶胶过程,具有很强的二次污染预报能力,其气溶胶模式从Binkowski和Shankar^[147]基于区域酸沉降模型(RADM)建立的区域粒子模式(RPM)演化而来.通过热力学平衡原理计算无机气溶胶的化学成分,从而计算H₂SO₄, NH₃, HNO₃, 海盐和H₂O等大气无机

物种中气相、气溶胶相内的组成及各组分的平衡浓度.由于CMAQ模式具有通用性、灵活性、开发性等突出优点,逐渐发展起来的WRF-CMAQ成为国际上目前应用最为广泛的空气质量模拟系统之一.美国ENVIRON公司在UAM-V模式基础上开发了CAMx实现了在城市和区域多种尺度上大气污染物(包括气态和颗粒物态)综合性模拟、预报、评估及分析,CAMx中的双向嵌套及弹性嵌套、颗粒物源分配技术(PSAT)、臭氧源分配技术(OSAT)、网格烟羽(PiG)模块是其最突出的特点.由于CAMx从外部定义垂直结构,各层高度可以定义为任意空间或时间的函数,因此在水平和垂直网格结构方面非常灵活,大大增强了CAMx与各种气象模型联用的适应性,同样得到了较为广泛的应用.1998年中国科学院设立“九五”重大科研项目,在天津开创了我国城市大气污染数值预报的先例^[148].中国科学院大气物理研究所发展的NAQPMS^[149,150],对污染形成关键要素选取与动力学关联、双向嵌套、资料同化、污染溯源与过程追踪等,实现了各类复合污染从全球、区域、城市群到城市的全尺度嵌套耦合,成为国内较为广泛应用的空气质量模式之一.近几年,中国人民解放军陆军防化学院等单位研发了全国空气质量高分辨率预报与污染控制决策支持系统(NARS,简称“呐思系统”),该系统具有排放源清单动态反演、气象场预报、空气质量预报、化学过程数据同化、网格化逆向污染溯源和动态优化控制等功能,实现了基于伴随原理的定点、定量、理论误差为零的快速大气污染溯源,可同步对大气污染预报结果进行精细化来源解析,构建了大气污染应急控制的环境效应、经济效益、社会效益等模型,发展了基于自然控制论原理的动态优化控制方法,为大气污染防治提供了新的思路.

2.4 排放源解析与溯源

排放源种类识别、排放源时空分布及其对污染物浓度的贡献和相互之间的化学和动力学关系是大气污染防治的核心工作之一.通常我们把排放源的成分分析、区域和行业贡献称为源解析,把追溯大气污染源及贡献率时空分布称为溯源.在排放源区域贡献解析中需要用到溯源结果,对溯源结果进一步分析也需要用到排放源成分解析结果,二者可互为补充.

排放源解析主要分为受体模型法、源模型(扩散模型)法、排放源清单法、特定化学物种比值法、同

位素法、后向轨迹法、卫星反演法等^[151]。受体模型也叫受体定位模型,1967年由Blifford和Meeker^[152]提出,是基于受体样品物理化学信息来反推各种排放源及贡献的方法,其基本思想是受体与源之间的污染物呈质量平衡关系,认为受体处污染物及其中元素的来源和质量是周围不同污染源输送过来叠加的结果,主要分为物理法和化学法。物理方法包括显微镜法、X射线衍射法等,可进行定性或半定量来源解析;化学法是将污染物中对源有指示意义的化学示踪物信息与数学统计方法相结合的方法,主要包括化学质量平衡模型法(CMB)、因子分析法(FA)、正定矩阵因子分解法(PMF)、主成分分析法(PCA)、多元线性模型(UNMIX)等方法,这些方法均是基于质量平衡原理。1972年Miller等人^[153]提出了化学元素平衡法(CEB),在此基础上Cooper和Watson^[154,155]发展了CMB法,认为某受体点污染物的浓度等于源贡献浓度值与源成分谱中该物种质量分数乘积的线性和,利用最小二乘法原理根据源谱信息和受体点成分谱信息求解排放源贡献率,因此依赖于源谱信息的准确性,需要输入本地化源成分谱信息,且存在共线性问题。CMB-LGO, CMB-MM等一些改进方法的发展在一定程度上降低了CMB的不确定性^[156,157]。为了避免输入本地源谱,1993年Paatero和Tapper^[158]提出了PMF方法,该方法仅需要输入受体点成分谱信息就可利用最小二乘法解出源贡献量和源谱信息。虽然PMF不需要CMB中输入本土源谱,但增加了大量样本的对源类别有指征作用的示踪物种^[159],且存在生成的源谱可能具有“老化”特征、源类个数确定和源类判别有一定的主观性和不确定性等不足。为了避免PMF的不足,Liu等人^[160]对PMF进行改进,发展了PMF-new方法。源模型法是基于排放源清单、气象场预报模式和空气质量模式^[161~163],通过源开关或污染物示踪的方法进行大气污染物来源解析,该方法充分考虑了污染物在大气中传输、扩散、转化、沉降等物理化学过程,Miao等人^[162]基于呐思系统(NARS)气象场模拟结果和源模型法评估了京津冀地区颗粒物排放对沈阳地区空气质量的影响。源模型法的不确定性一方面来自于排放源清单的不确定性、气象场模拟物理过程的误差和空气质量模拟化学过程的误差,另一方面来自于源开关法和示踪法理论上的缺陷,比如源开关法难以充分考虑非线性过程、示踪法难以考虑所有污染物的物理化学过程等,其计算量随样

本数增加而增加。1996年Dunker等人^[164]发展了通过开关或削减某一污染物而进行敏感性分析的强力法,该方法考虑了污染物在大气中复杂的物理化学过程,但仍存在计算量大、高度非线性污染物的截断误差较大等缺陷。为了避免强力法的不足,1997年Yang等人^[165]发展了去耦合直接方法(DDM),该方法基于空气质量模式直接求解模型的敏感度方程组得到浓度对某些参数的斜率,在一定程度上提高了来源解析的准确性和计算效率,能够准确地反映局部灵敏度。1987年Henry^[166]指出因子分析类受体模型因为需要有明确现实意义的约束条件,普遍存在不适定问题,发现经过空间维度变换后用来解析数据集,本身就可以为源解析提供所需要的约束条件,于2003年提出了多元受体模型,但该方法也存在需要大量样本数的缺点。基于空气质量模式的示踪物法,如臭氧和颗粒物源解析技术(OSAT/ PSAT)、标记追踪物的源解析方法(TSSA)等,可以对不同行业和地区的来源进行解析,但计算量与源标识的种类正相关,且没有充分反应非线性化学过程。为了综合上述源解析方法的优点,规避各自的缺点,2009年Lee等人^[167]提出了集合模型,该方法本质上把CMB, PMF, CMAQ及其改进模型的解析方法所得结果的不确定性来确定各方法的权重,通过提高适用性好的解析方法的权重,改善整体源解析效果。但因对源解析的基本原理没有突破,这些方法固有的弊端仍然存在。2014年Hu等人^[168]提出一种大气颗粒物混合源解析方法,该方法基于扩散模型敏感性分析、受体模型和实测数据,在一定程度上克服了CBM共线性、PMF未能充分考虑物理化学过程等弊端,但是由于该方法用到了空气质量模式敏感性分析工具,从而无法克服该工具引起的不确定性。2016年高健等人^[169]指出动态源解析方法可以实现针对大气颗粒物污染过程来源的定性或半定量解析,认为该技术在实际应用中还存在多个技术问题和科学问题需要解决。

大气污染溯源研究相对于源解析少得多。大气污染溯源本质上是从受体出发追溯排放源,无论物理过程还是化学过程均为逆向求解问题。上述部分源解析方法可以定性或半定量实现污染溯源,如PSAT, OSAT, 后向轨迹等,因为这些方法实质上是通过正向模拟通过示踪物标记进行统计分析,在数学上属于抽样调查,要获得真实的结果必须样本数足够大,由于计算速度和计算机容量的限制,只能牺

性准确性,而且基于示踪物标记原理不能充分考虑非线性化学过程,因此基本上是定性或半定量的.为了实现真正意义上的大气污染溯源,呐思系统发展了基于伴随算子原理的溯源方法(NARS-IS)^[170],该方法通过逆向求解大气污染物理过程和化学过程的伴随模式,实现同时对各个网格、各个时段的污染源排放贡献进行追溯.该方法不需要引入额外的假设,因此理论上其溯源的误差只来源于空气质量模拟或预报的误差.应用该方法实现了排放源动态反演和网格化定量溯源,可快速定量追溯导致目标区域未来1~7天网格化大气污染来源及其贡献率时空分布,结合调查排放源清单,可以追溯每个具体的排放源及贡献率.2015年Zhang等人^[171]发展了基于GEOS-Chem的伴随模式,将PM_{2.5}污染归因于模型分辨率来自不同来源部门和化学物种的排放.这两种伴随溯源模式分别实现了对城市-区域尺度、区域-全球尺度的污染物溯源,所采用的物理化学机制不同,使用范围和适用对象也不同.NARS-IS模式可同步对大气污染预报结果进行来源解析,定点定量地追溯污染来源及贡献率时空分布,但要追溯具体排放源还需要跟调查排放源清单结果相结合.

表1给出了WRF-Chem, CMAQ, CAMx, NAQPMS和NARS等几个典型空气质量数值模式/系统的基本功能,其中WRF-Chem集气象场预报和空气质量预报于一体,实现了气象场预报与空气质量预报双向耦合;CMAQ和NAQPMS实现了与WRF的在线耦合;CAMx属于离线预报, CAMx和NAQPMS实现了正向溯源;NARS在集成WRF-Chem, CMAQ和CAMx的基础上发展了排放源动态反演、伴随方法逆向溯源、化学过程数据同化和基于自然控制论减排限排优化调控等核心功能.

3 空气质量监测现状与进展

空气质量监测是获取大气污染物种类与浓度分布和判别大气污染程度的直接依据,是验证和矫正数值模拟与预报准确性的基础,是研究大气污染物理过程、化学过程和生物过程的基本条件.用于大气环境监测的技术主要有质谱技术、色谱技术和光学技术.可利用红外激光光声光谱、激光诱导荧光法、紫外差分吸收光度法等实现对含氮化合物的监测,利用光谱和质谱方法等实现含硫化合物的监测,利用化学发光技术、红外差分及紫外差分吸收光谱等方法实现对O₃的监测,利用色谱、质谱以及与电子捕获(ECD)、热导(TCD)联用方法实现对VOCs的监测.

中国空气质量监测是从20世纪70年代开始的,最初采取手工采样-实验室分析的方法.20世纪80~90年代开始建立环境空气质量标准和方法标准,实现了全国范围内SO₂、NO_x和总悬浮颗粒物(TSP)的监测,但部分城市采用“五日法”,部分城市实现自动监测,干法设备和湿法设备并存.2000年开始,监测项目调整为SO₂、NO₂和PM₁₀.从2013年开始,城市空气环境质量监测项目调整为SO₂、NO₂、CO、O₃、PM_{2.5}和PM₁₀,监测站点由661个调整至1436个,2014年338个地级以上城市1436个自动监测站点联网并实时发布.自此,形成了国家、省级、市级三级环境空气质量监测网,国家环境空气质量监测网包括对城市空气、背景空气、区域空气、温室气体、酸雨、沙尘暴等内容的监测,省级和市级环境空气质量监测网包括城市站(部分地区在县域设置监测子站)、超级站等,基本形成了地面气象、环境空气质量多角度观测网,包括大气成分、大气辐射及空气质量等观测台站,但这些基本上是以地面参数和整层总量参数观测为主.为了更精细地反映大气污染物时空分布特征及污染程度,立

表1 典型空气质量数值模式/系统基本功能

Table 1 Basic functions for typical air quality numerical model/system

名称	排放源清单生成	气象场预报	空气质量预报	溯源	优化控制
WRF-Chem	外部输入	WRF预报	Chem在线耦合预报	无	无
CMAQ	外部输入	外部输入	离线或在线预报	无	无
CAMx	外部输入	外部输入	离线预报	PSAT, OSAT正向溯源	无
NAQPMS	外部输入	外部输入	离线或在线预报	集成正向溯源方法	无
NARS	基于外部输入排放源动态反演	集成WRF	Chem在线与CMAQ和CAMx离线集合预报	伴随方法逆向溯源	基于自然控制论减排限排优化调控

体式综合性监测网格在一些国家先后建立^[172], 如大气成分变化监测网络(NDACC)、全球气溶胶监测网络(AERONET)、欧洲气溶胶雷达观测网(EARLINET)、美国能源部大气辐射观测网(ARM)、德国对流层大气观测网(BERDOM)等. 中国科学院自主研发了大气探测激光雷达(LIDAR)、调谐半导体激光吸收光谱仪(TDLAS)、紫外可见差分吸收光谱仪(DOAS)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)等系列环境光学监测设备, 并应用这些设备初步建立了城市大气污染时空分布监测技术系统^[118], 在一定程度上弥补了常规业务监测网络在监测手段、监测内容和监测范围的不足. 为了获得全方位监测结果, 北京大学牵头于2006~2008年组织开展了北京及周边地区大气化学观测(CAREBEIJING), 2013和2014年又在北京及华北区域组织实施大型综合观测实验(CAREBEIJING- NCP), 构建了完整、系统的大气污染综合立体观测网, 实现了地面固定观测网站、地面流动观测、卫星遥感、激光雷达、飞机航测相结合的观测技术体系集成^[173~177]. 目前正在建立京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网并进行天地空一体化大气环境跨学科综合观测实验.

非常高的时间和空间限制性污染以及暴露影响仍然知之甚少. 空气质量监测的传统方法是基于静态和稀疏测量站的网络. 然而, 捕获速度空间异质性和识别污染热点这些是非常昂贵的, 这是开发强大的实时暴露控制策略所必需的. 目前在开发低成本微观尺度传感技术方面的进展正在改变传统的方式来实现毛细管形式的实时信息. 但问题仍然在于它们产生的数据不太准确.

上述监测技术、监测方法和监测设备均是对空气质量浓度监测, 而我们最终关注的大气污染物对人体健康的影响, 大气颗粒物包含了若干种化学物质和微生物, 其成分随不同地点和时间而变化, 而且对人体健康的影响也随环境要素(温度、湿度、辐射强度等)变化而变化. 因此, 对大气污染直接进行毒性监测成了必由之路. 针对该问题, Wei等人^[105,178]建立了集成空气采样、微流控以及绿色荧光蛋白(GFP)标记的模式酿酒酵母菌的生物传感芯片与荧光动态监测系统(SLEPTor), 从原理上实现了在单活体分子水平对于大气颗粒物的生物毒性进行全方位的实时检测. 利用GFP标记的酿酒酵母菌特定功能蛋白在颗粒物刺激下的表达, 对大气颗粒物的生物毒性进行

半定量表征. 利用SLEPTor筛选出分别与氧化应激和DNA修复有关且对大气颗粒物刺激有灵敏响应的氧化损伤蛋白(HSP60)和DNA修复蛋白(SSA1)两种基因蛋白, 结合酶标仪检测及细菌掺杂实验的手段, 研究了大气中的生物成分(细菌及内毒素)对于大气颗粒物整体毒性的影响, 并对颗粒物中可溶性成分的生物毒性进行了分析. 但该方法还在实验阶段, 应用技术和设备及毒性分析方法均需要进一步研究.

4 大气污染控制研究进展

对于大气污染, 排放源是根本, 物理过程和化学过程是关键, 生物过程是核心. 排放源、气象条件是导致大气污染的两个基本条件. 如果没有排放源也就不存在大气污染, 有了排放源如果没有大气为载体在空气中进行传播扩散, 也不存在大气污染. 理论上大气污染防治只要将两个必要条件中的任何一个切断就可以达到目的. 由于大气是一个开放系统, 受大气环流、局地环流、下垫面等共同影响, 人为改变气象条件非常困难. 因此, 大气污染防治的主要方法是控制排放源, 长期效应通过产业结构、能源结构、重污染布局的优化来实现, 短期效应通过减排限排的应急措施得以实现. 排放源分为自然源和人为源两类, 大气污染防治对象是人为源.

大气污染控制分为控制技术和控制方法两个方面. 控制技术指脱硫、脱硝、除尘等技术, 而控制方法指对通过一系列减排限排措施进行调控的策略或方法. 本文主要针对大气污染控制方法进行评述. 由于大气污染的成因不同, 有效控制对策也会不同. 当伦敦烟雾事件发生后, 人们很快发现和确定当地的大气污染是燃煤燃烧生成 SO_2 及硫酸盐所致^[36], 政府所采取的控制措施很快发挥有效作用. 对于洛杉矶光化学烟雾事件, 在大气污染防治早期, 由于此类光化学烟雾的来源、成分和形成机制没有被完全了解, 开始很长一段时间都只把VOCs认作为生成 O_3 的成因, 后来随着科学家发现 NO_x 也是生成臭氧的重要前体物, 同时研发了针对各种污染源的减排技术, 如机动车尾气净化、燃煤电厂的脱硝、除尘等, 并提出科学的控制方案, 才有效控制了光化学烟雾污染. 1971年开始对 NO_x 进行了控制, 洛杉矶的空气质量才得到真正改善^[31].

洛杉矶烟雾事件的控制经历告诉我们, 控制方法的有效性很大程度上取决于大气污染的成因及来源解析. 大气污染在形成机理和空间分布上均呈明

显的区域性特征^[179,180]。到目前为止,中国严重雾霾的主要成因已被广泛研究,当前空气污染特征从传统的煤烟型硫化物污染、汽车尾气光化学烟雾污染转变为“复合型”污染已得到共识^[181],但形成机理尚未完全阐明。普遍认为影响雾霾形成和演变的关键主要包括一次污染物的排放、二次气溶胶形成均相和非均相反应以及气溶胶吸湿生长^[182,183]。对于来源解析,不同的研究者和不同的研究方法常常得出不尽相同的结论。中国政府采取了一系列控制措施,加上经济下行等因素,致使北京、上海和珠江三角洲地区的排放量大幅减少,在一定程度上改善了空气质量。

大气污染控制涉及到自然、人文、社会等各个方面,直接跟经济发展相关。在大气污染控制过程中,一些产业的淘汰造成了相应的经济损失,同时另一些产业的兴起又开始创造经济价值。一方面我们采取控制措施付出了经济代价(如企业的停工停产造成的损失),另一方面大气环境得到改善又创造了效益,比如发病率降低使医疗费用减少、雾霾影响正常生产生活(高速公路关闭、交通事故增加、飞机航班取消等)的损失降低,因空气质量改善提高人们的工作效率也增加了正面效应。根据大气污染对人类健康的影响,1967年Ridker^[184]估计美国每年约付出20亿美元的健康代价。1970年Lave和Seskin^[185]估算认为美国大气污染物减少50%就会节约20亿美元左右的医疗费用。USEPA 1974年估计,美国每年大气污染总损失约123亿美元,为了改善空气质量,认为每年支付100亿美元是合理的。2013年白韫雯和杨富强^[186]研究表明中国空气污染每年造成的经济损失仅疾病成本就相当于国内国内生产总值(GDP)的1.2%。京津冀地区空气污染损失估计为1259亿元,占该地区GDP的3.41%。但如何控制既能达到目的又能使损失最小甚至呈正收益呢?显然需要从理论和技术进步、社会 and 经济发展等方面综合考虑。由于大气污染防治是一个涵盖多领域的复杂庞大系统,有效实施大气污染控制,首先需要找到主要矛盾,然后找到主要矛盾的主要方面,找准污染源头,实现靶向治理就是主要矛盾的主要方面,在这个方面呐思系统研发团队做了一些有益的探索。

5 危害性识别与控制的理论框架及核心科学问题

大气污染应急控制的核心问题是如何采取恰当

的调控措施,使其在达到环境健康风险控制目标的前提条件下实现经济代价、社会效益和健康效应整体最优,本质问题是在大气污染物传输、扩散、转化、沉降等条件约束下提出一套对污染源的调控方案,涉及到排放源反演、气象场预报、空气质量预报、污染溯源、污染控制的经济代价、社会效益和健康效应评估等内容。

5.1 理论框架

针对基于毒性监测预报的大气污染应急控制需求,探索大气污染毒性监测预报和动态优化控制的理论、技术和方法,理论框架如图1所示。发展毒性监测的传感技术,研发毒性监测设备,建立大气污染物毒性监测网络。发展基于伴随原理的排放源动态反演方法,建立动态排放源清单,提高预报的准确性。在毒性监测的基础上,建立毒性指标体系,在动态排放源清单、气象预报模式的驱动下,实现空气质量毒性预报。

发展大气污染溯源模式和多目标优化控制方法,建立基于大气环境健康风险的重污染动态优化控制模型得出空气质量控制的优化方案,实现对排放源的动态优化控制。对动态优化控制的社会效益、健康效应和经济代价进行效果评估,并对污染天气动态优化控制进行应用示范。

5.2 核心科学问题

大气污染危害性识别的核心科学问题有排放源清单动态反演、大气颗粒物毒性识别、大气污染物毒性指标体系、化学过程数据同化、基于毒性的健康风险预报、大气污染优化控制等。

源排放清单可分为调查源清单和反演源清单两大类。调查源清单存在更新频率低、更新速度慢、主观性强等固有缺陷,以之对应的反演源清单正好可以弥补这些缺陷。因此,发展基于监测结果和空气质量模式的反演源清单是一个非常有效的办法。但由于反演源清单是从受体到源的逆过程,从数学上将复杂非线性的物理化学过程反向描述并快速求解存在瓶颈,伴随方法是破解这一瓶颈的有效途径。关键问题在于如果将非线性化学过程及其新发现的机理从数学上描述清楚,这也是在该方向上需要重点发展的核心内容,这一问题得到有效解决,可以直接推动大气化学数据过程同化的发展。

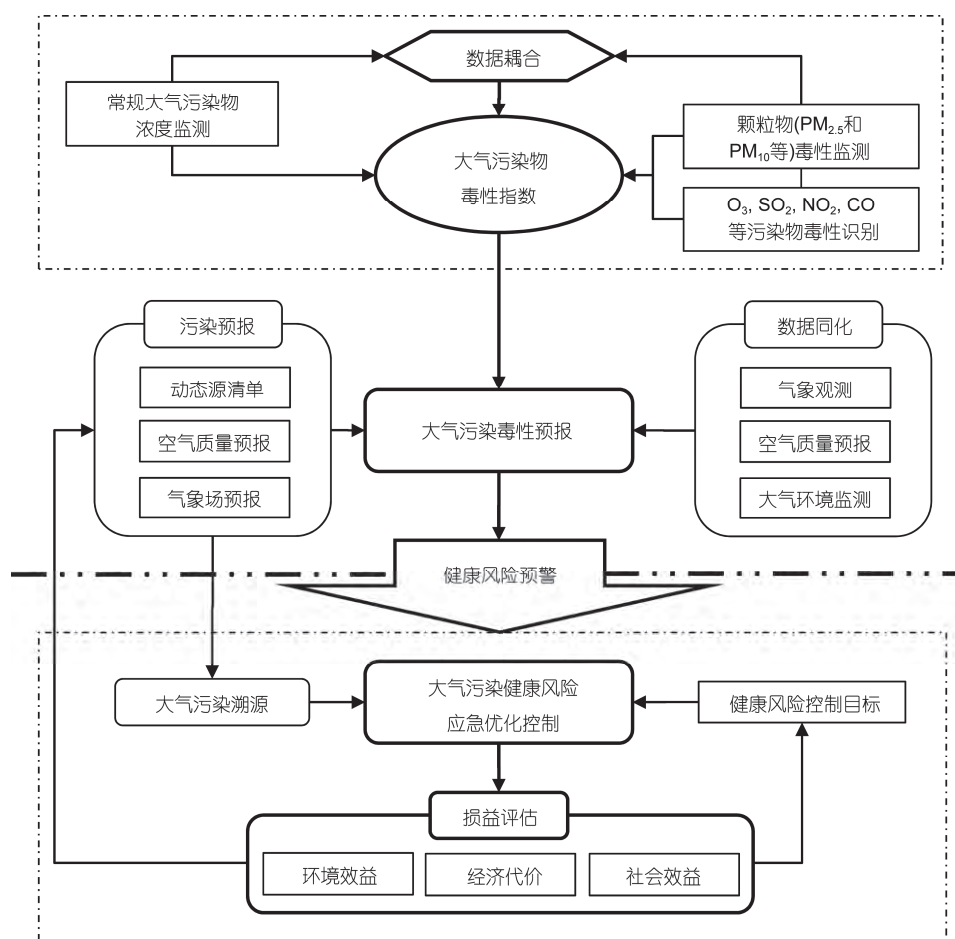


图1 大气污染危害性识别与控制的理论框架

Figure 1 The theoretical framework of air pollution hazard identification and control

对于颗粒物毒性监测,利用基因荧光探针标记控制活体酵母菌氧化应激等相关特异性蛋白的基因,使活体酵母菌作为大气颗粒物毒性的指示微生物,通过实时检测特定波长不同荧光蛋白表达浓度反演大气颗粒物的生物毒性^[92]。通过大流量空气颗粒采样器,发展能够与微流控结合实现大气样品的实时输送技术;研发基于荧光标记的酵母菌芯片,能够实时对大气颗粒的氧化损伤、DNA修复以及重金属做出响应;研发实时在线荧光读取模块,实现对酵母菌芯片不同区域的荧光实时读取,从而实现对大气颗粒的相关毒性进行反演;研发基于荧光蛋白标记的酵母菌的大气颗粒物毒性实时在线监测仪器设备,并对大气颗粒的毒性进行测试,研究其灵敏度、检测限等;建立大气颗粒物毒性监测网,实现与大气污染物质量浓度同步监测,分析研究毒性监测与浓度监测结果的关联性。

现有空气质量指数(AQI)中,采用了PM_{2.5}, PM₁₀,

O₃, SO₂, NO₂和CO等6种常规污染物的质量浓度,但PM_{2.5}和PM₁₀为混合物,不同地区不同时段的成份往往不同,计算AQI指数时却采用了质量浓度作为阈值,显然不能反映颗粒物不同组分对人体健康影响的差异性。大气污染防治本质上是为了最有效和最大限度地减小大气污染物对人体健康的影响,因此客观上需要建立大气污染毒性指标体系,弥补现有AQI指数的缺陷,以科学评价大气污染对人体健康的真实危害性,为大气污染防控提供客观依据。

应用伴随算子原理,发展排放源数据同化技术,建立动态源清单;基于毒性监测与质量浓度监测结果的关联性,建立毒性预报关联矩阵;基于我国人群和暴露水平,获得大气污染导致人体健康急性和慢性效应的暴露反应关系,建立大气污染物毒性计量标准体系;根据大气污染物浓度和毒性的关联矩阵,基于空气质量预报模式(CMAQ, CAMx, WRF-Chem

等),发展相应的空气质量毒性预报模式;根据大气污染物毒性计量标准体系和毒性预报模式,发展基于毒性预报的大气污染健康风险预报体系;发展空气质量监测、预报与空气质量毒性预报耦合方法,对大气污染毒性预报进行测试和验证。

建立基于毒性预报的大气污染动态优化控制模型;发展空气质量控制的经济代价、社会效益和健康效应评估模型,建立大气污染健康风险控制的目标函数,探索大气污染形成条件、调控和效应三者之间的关联机理,实现大气污染调控定量化;通过动态源清单、大气环境监测、排放源管理、敏感性分析、大气污染调控成本和社会环境效益的计算等多项技术和方法,形成大气污染动态调控优化方案;根据所建前体物-受体的伴随模式、目标函数和约束条件,研究高维多目标降维方法,发展优化求解方法,以满足动态调控的准确性和时效性需求;分析优化解的存在性、不确定性、收敛性和分布性。

将空气质量毒性监测、预报、溯源、健康风险预警、动态优化控制一体化,发展空气质量预报与污染

控制决策支持系统(NARS等),形成一个闭环系统。

6 结束语

人类社会对大气污染的危害性与危害程度已经有了充分认识,发展了较为成熟的排放源清单、大气环境监测、气象场预报、空气质量预报、源解析与溯源、控制技术与控制方法等理论、技术、方法和标准,为有效控制大气污染发挥了关键性作用。但由于大气污染与防治物理过程、化学过程和生物过程及其数学描述方法极为复杂又交错影响制约,关于源清单动态反演与生成、颗粒物毒性识别、化学过程数据同化、健康风险预报预警、应急来源解析、动态优化控制等方面的理论、技术和方法还很不成熟,没有直接跟大气污染物毒性关联的健康风险指标体系,致使大气污染应急优化控制和产业结构、能源结构与重污染源布局的优化问题缺乏科技支撑,仍不能做到有效客观地找准污染源头,实现靶向治理。为了满足生态文明建设的客观需要,这方面的理论、技术、方法和标准还需要持续长足发展。

致谢 本工作得到了中国科学院大气物理研究所曾庆存院士和火箭军工程大学侯立安院士的指导、中国科学院大气物理研究所胡非研究员和陆军防化学院刘峰副教授有益的讨论、北京大学物理学院桑建国教授和陆军防化学院陈海平教授提供的宝贵资料以及中国科学院大气物理研究所吴琳副研究员、中国气象局程兴宏博士、盛黎博士、缪育聪博士、中国人民解放军31010部队张季平博士、北京众蓝科技有限公司李军博士的协助,谨此致谢。

参考文献

- Merete B, Kelley B, Murray B, et al. Saturation vapor pressures and transition enthalpies of low-volatility organic molecules of atmospheric relevance: From dicarboxylic acids to complex mixtures. *Chem Rev*, 2015, 115: 4115–4156
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmospheric Environmental Chemistry (in Chinese)*. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006 [唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气化境化学(第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006]
- Haagen-Smit A J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 1342–1346
- Hu F, Hong Z X, Lei X E. Recent progress of atmospheric boundary layer physics and atmospheric environment research in IAP (in Chinese). *Chin J Atmos Sci*, 2003, 27: 712–728 [胡非, 洪钟祥, 雷孝恩. 大气边界层和大气环境研究进展. 大气科学, 2003, 27: 712–728]
- Sheng L, Song Z X, Hu J K, et al. The comparison of ensemble and deterministic dispersion modeling on global dispersion during Fukushima Dai-ichi nuclear accident. *Sci China Earth Sci*, 2014, 44: 2554–2564
- Miao Y C, Hu X M, Liu S H, et al. Seasonal variation of local atmospheric circulations and boundary layer structure in the Beijing-Tianjin-Hebei region and implications for air quality. *J Adv Model Earth Syst*, 2015, 7: 1602–1626
- Sheng L, Lv K, Ma X, et al. The air quality of Beijing-Tianjin-Hebei regions around the Asia-Pacific Economic Cooperation (APEC) meetings. *Atmos Pollut Res*, 2015, 6: 1066–1072
- Chen J Z, Chen H P, Wang X Y, et al. *Chemical Weapons Effects and Destruction (in Chinese)*. Beijing: Weapons Industry Press, 2002 [陈金周, 陈海平, 王玄玉, 等. 化学武器效应及销毁. 北京: 兵器工业出版社, 2002]
- Bosanquet C H, Pearson J L. The spread of smoke and gases from chimneys. *Trans Faraday Soc*, 1936, 32: 1249–1263
- Sutton O G. *Micrometeorology*. New York: McGraw-Hill, 1953

- 11 Cubanov. Chemical Defense Department, People's Liberation Army General Staff Department, trans. The Theoretical Basis of Toxic Use for the Soviet Union (in Chinese). Beijing: Warrior Press, 1984 [古巴诺夫. 中国人民解放军总参谋部防化部, 译. 苏军使用毒剂的理论基础. 北京: 战士出版社, 1984]
- 12 Pasquill F. The estimation of the dispersion of windborne material. Aust Met Mag, 1961, 90: 33–49
- 13 Cramer H E. Apractical method for estimating the dispersal of atmospheric contaminants. In: Proceeding of the First National Conference of Applied Meteorology. Boulder: American Meteorological Society, 1957
- 14 The Technical Group for Atmospheric Test. Preliminary analysis of atmospheric diffusion experiment results in the mountain area (in Chinese). Sci Atmos Sin, 1977, 1: 26–35 [大气试验技术小组. 一次山区大气扩散实验结果的初步分析. 大气科学, 1977, 1: 26–35]
- 15 Huang S X, Chen H P, Liu F, et al. Numerical simulation and experimental comparison on atmospheric pollution chemical accident hazard predicting (CDM) (in Chinese). Acta Sci Nat Univ Pek, 2011, 47: 664–670 [黄顺祥, 陈海平, 刘峰, 等. 大气污染化学事故危害预测数值模拟(CDM)与验证. 北京大学学报(自然科学版), 2011, 47: 664–670]
- 16 Huang S X, Li H M, Fu T B, et al. Numerical simulation on nuclear accident hazard predicting and warning. Prog Safety Sci Technol, 2010, 8: 59–63
- 17 Huang S X, Zhang J P, Yang W D, et al. Predicting and controlling nuclear accident hazard: Issues and challenges, Aerosol Air Qual Res, 2014, 16: 417–429
- 18 Huang S X, Liu F, Zeng Q C, et al. Modeling and optimal control of atmospheric pollution hazard in nuclear and chemical disasters. Proc IUTAM, 2015, 17: 79–90
- 19 Stull R B. An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Holland: Kluwer Academic Publishers, 1989
- 20 Jiang W M, Xu Y M, Yu H B. Basic of Boundary Layer Meteorology (in Chinese). Nanjing: Press of Nanjing University, 1994 [蒋维楣, 徐玉貌, 于洪彬. 边界层气象学基础. 南京: 南京大学出版社, 1994]
- 21 Sang J G, Wu Y D, Liu H Z, et al. Numerical simulation of atmospheric boundary layer over the inhomogeneous underlying surface (in Chinese). Plateau Meteorol, 1992, 11: 400–410 [桑建国, 吴熠丹, 刘辉志, 等. 非均匀下垫面大气边界层的数值模拟. 高原气象, 1992, 11: 400–410]
- 22 Li Z K, Pan Y X, Sun L Q. Theory on Air Pollution Meteorology and Application (in Chinese). Beijing: Meteorology Press, 1985 [李宗恺, 潘云仙, 孙润桥. 空气污染气象学原理及应用. 北京: 气象出版社, 1985]
- 23 Haltiner G J. Numerical Weather Prediction. New York: Wiley, 1971
- 24 Pielke R A. The adequacy of the hydrostatic assumption in sea breeze modeling over terrain. J Atmos Sci, 1983, 40: 1472–1490
- 25 Pielke R A, Cotton W R, Walko R L, et al. A comprehensive meteorological modeling system-RAMS. Meteorol Atmos Phys, 1992, 49: 69–91
- 26 Sang J G, Wen S G. Numerical Calculation for Atmospheric Diffusion (in Chinese). Beijing: Meteorological Press, 1992 [桑建国, 温市耕. 大气扩散的数值计算. 北京: 气象出版社, 1992]
- 27 Maccracken M C, Wuebbles D J, Walton J J, et al. The Livermore regional air quality model: I. Concept and development. J Appl Meteorol, 1978, 17: 254–272
- 28 Li L, Hu F, Cheng X L, et al. An application of fluent on the study of the atmospheric environment in urban streets (in Chinese). J Graduate School Chin Acad Sci, 2004, 21: 476–480 [李磊, 胡非, 程雪玲, 等. Fluent 在城市街区大气环境中的一个应用. 中国科学院大学学报, 2004, 21: 476–480]
- 29 Altshuller A P, Lonneman W A, Sutterfield F D, et al. Hydrocarbon composition of the atmosphere of the Los Angeles Basin—1967. Environ Sci Technol, 1971, 5: 1009–1016
- 30 Leighton P A. Photochemistry of Air Pollution. New York: Academic Press, 1961
- 31 Heicklen J. Atmospheric Chemistry. New York: Academic Press, 1976
- 32 Jia L, Ge M F, Zhuang G S, et al. Advances in the study of tropospheric OH and HO₂ (in Chinese). Chem Bull, 2005, 68: 736–744 [贾龙, 葛茂发, 庄国顺, 等. 对流层中的 OH 与 HO₂ 自由基的研究进展. 化学通报, 2005, 10: 736–744]
- 33 Wang M X. Atmospheric Chemistry (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 1991 [王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1991]
- 34 Tang X Y. Atmospheric Environmental Chemistry (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1990 [唐孝炎. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990]
- 35 Platt U, Winer A M, Biermann H W, et al. Measurement of nitrate radical concentrations in continental air. Environ Sci Technol, 1984, 18: 365–369
- 36 Davis D L. A look back at the London smog of 1952 and the half century since. Environ Health Perspect, 2002, 110: 734–735
- 37 Bulfalini M. Oxidation of sulfur dioxide in polluted atmospheres—A review. Environ Sci Technol, 1971, 5: 685–700
- 38 Wallace J M, Hobbs P V. Atmospheric Science: An Introductory Survey. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2006

- 39 Daniel J J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton: Princeton University Press, 1999
- 40 Gustafsson Ö, Kruså M, Zencak Z, et al. Brown clouds over South Asia: Biomass or fossil fuel combustion? *Science*, 2009, 323: 495–498
- 41 Huang X F, Yun H, Gong Z H, et al. Source apportionment and secondary organic aerosol estimation of PM_{2.5} in an urban atmosphere in China. *Sci China Earth Sci*, 2014, 57: 1352–1362
- 42 Quan J, Zhang Q, He H, et al. Analysis of the formation of fog and haze in North China Plain (NCP). *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 8205–8214
- 43 Ma J Z, Xu X B, Zhao C S, et al. A review of atmospheric chemistry research in China: Photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions. *Adv Atmos Sci*, 2012, 29: 1006–1026
- 44 Wu D. Hazy weather research in China in the last decade: A review (in Chinese). *Acta Sci Circumst*, 2012, 32: 257–269 [吴兑. 近十年中国灰霾天气研究综述. *环境科学学报*, 2012, 32: 257–269]
- 45 Zhang X Y, Sun J Y, Wang Y Q, et al. Factors contributing to haze and fog in China (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 1178–1187 [张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考. *科学通报*, 2013, 58: 1178–1187]
- 46 Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 17373–17378
- 47 Molina L T, Madronich S, Gaffney J S, et al. An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 8697–8760
- 48 Tollefson J. Mexico's scientist in chief. *Nature*, 2010, 467: 902–905
- 49 Wang S S, Nan J L, Shi C Z, et al. Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China. *Sci Rep*, 2015, 5: 15842
- 50 Luria M, Sievering H. Heterogeneous and homogeneous oxidation of SO₂ in the remote marine atmosphere. *Atmos Environ*, 1991, 25: 1489–1496
- 51 Kulmala M, Pirjola L, Mäkelä J M. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature*, 2000, 404: 66–69
- 52 Mauldin III R L, Berndt T, Sipilä M, et al. A new atmospherically relevant oxidant of sulphurdioxide. *Nature*, 2012, 488: 193–196
- 53 Harris E, Sinha B, van Pinxteren D, et al. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂. *Science*, 2013, 340: 727–730
- 54 Ma J Z, Beirle S, Jin J L, et al. Tropospheric NO₂ vertical column densities over Beijing: Results of the first three years of ground-based MAX-DOAS measurements (2008–2011) and satellite validation. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 1547–1567
- 55 Ma Q X, Liu Y C, He H. Synergistic effect between NO₂ and SO₂ in their adsorption and reaction on gamma-alumina. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 6630–6635
- 56 Liu C, Ma Q X, Liu Y C, et al. Synergistic reaction between SO₂ and NO₂ on mineral oxides: A potential formation pathway of sulfate aerosol. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1668–1676
- 57 He H, Wang Y, Ma Q, et al. Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO₂ to sulfate in heavy pollution days. *Sci Rep*, 2014, 4: 4172
- 58 Renzetti N A, Doyle G J. Photochemical aerosol formation in sulphur dioxide-hydrocarbon system. *Int J Air Pollut*, 1960, 2: 327–345
- 59 Altshuller A P, Bufalini J J. Photochemical aspects of air pollution: A review. *Photochem Photobiol*, 1965, 4: 97–146
- 60 Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, et al. Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 13630–13635
- 61 Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, et al. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China. *Sci Adv*, 2016, 2: 1–11
- 62 Friedlander S K, Seinfeld J H. A dynamical model of photochemical smog. *Environ Sci Technol*, 1969, 3: 1175–1181
- 63 Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, et al. Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM V3 (part B): Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3: 181–193
- 64 Samet J M, Dominici F C, Currier F, et al. Fine particulate air pollution and Mortality in 20 U.S. cities, 1987–1994. *New Engl J Med*, 2000, 343: 1742–1749
- 65 Raaschou-Nielsen O, Andersen Z J, Beelen R, et al. Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: Prospective analyses from the European study of cohorts for air pollution effects (ESCAPE). *Lancet Oncol*, 2013, 14: 813–822
- 66 Cohen A J, Ross A H B, Pandey K D, et al. The global burden of disease due to outdoor air pollution. *J Toxicol Environ Health*, 2005, 68: 1301–1307
- 67 Lu C, Hu X, Miao Y F, et al. Early life exposure to air pollution increases childhood asthma, allergy and infection (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 954–967 [路婵, 胡旭, 缪玉峰, 等. 生命早期环境污染暴露增加学龄前儿童过敏与感染风险. *科学通报*, 2018, 63: 954–967]
- 68 Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*,

- 525, 2015: 367–371
- 69 Liu J, Han Y Q, Tang X, et al. Estimating adult mortality attributable to PM_{2.5} exposure in China with assimilated PM_{2.5} concentrations based on a ground monitoring network. *Sci Total Environ*, 2016, 568: 1253–1262
- 70 Zhang J F, Mauzerall D L, Zhu T, et al. Environmental health in China: Progress towards clean air and safe water. *Lancet*, 2010, 375: 1110–1119
- 71 Lim S S, Vos T, Flaxman A D, et al. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: A systematic analysis for the global burden of disease study 2010. *Lancet*, 2012, 380: 2224–2260
- 72 Zhang Q, Jiang X, Tong D, et al. Transboundary health impacts of transported global air pollution and international trade. *Nature*, 2017, 543: 705–709
- 73 Shi L, Zanobetti A, Kloog I, et al. Low-concentration PM_{2.5} and mortality: Estimating acute and chronic effects in a population-based study. *Environ Health Perspect*, 2016, 124: 46–52
- 74 Amdur M O, Silverman L, Drinker P. Inhalation of sulfuric acid mist by human subjects. *AMA Arch Ind Hyg Occup Med*, 1952, 6: 305–313
- 75 Brook R D, Rajagopalan S. Particulate matter air pollution and atherosclerosis. *Curr Atheroscler Rep*, 2010, 12: 291–300
- 76 Cao J J. PM_{2.5} and the Environment in China (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014. 428 [曹军骥. PM_{2.5} 与环境. 北京: 科学出版社, 2014. 428]
- 77 Lippmann M, Chen L C, Gordon T, et al. National particle component toxicity (NPACT) initiative: Integrated epidemiologic and toxicologic studies of the health effects of particulate matter components. *Res Rep Health Eff Inst*, 2013, 177: 5–13
- 78 Li J, Woodward A, Hou X Y, et al. Modification of the effects of air pollutants on mortality by temperature: A systematic review and meta-analysis. *Sci Total Environ*, 2017, 575: 1556–1570
- 79 Day D B, Xiang J, Mo J, et al. Association of ozone exposure with cardiorespiratory pathophysiologic mechanisms in healthy adults. *J Am Int Med*, 2017, 177: 1344–1353
- 80 Tuomisto J T, Wilson A, Evans J S, et al. Uncertainty in mortality response to airborne fine particulate matter: Combining European air pollution experts. *Reliab Eng Syst Saf*, 2008, 93: 732–744
- 81 Li M, Zhang Q, Streets D, et al. Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 5617–5638
- 82 Jaenicke R. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. *Science*, 2005, 308: 73
- 83 Gruber S, Matthias-Maser S, Jaenicke R. Concentration and chemical composition of aerosol particles in marine and continental air. *J Aerosol Sci*, 1999, 30: S9–S10
- 84 Burrows S M, Elbert W, Lawrence M G, et al. Bacteria in the global atmosphere—Part 1: Review and synthesis of literature data for different ecosystems. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 10777–10827
- 85 Alghamdi M A, Shamy M, Redal M A, et al. Microorganisms associated particulate matter: A preliminary study. *Sci Total Environ*, 2014, 479–480: 109–116
- 86 Elbert W, Taylor P E, Andreae M O, et al. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: Wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. *Atmo Chem Phys*, 2007, 7: 4569–4588
- 87 Heald C L, Spracklen D V. Atmospheric budget of primary biological aerosol particles from fungal spores. *Geophys Res Lett*, 2009, 36: 269–277
- 88 Valavanidis A, Vlachogianni T, Fiotakis K, et al. Pulmonary oxidative stress, inflammation and cancer: Respirable particulate matter, fibrous dusts and ozone as major causes of lung carcinogenesis through reactive oxygen species mechanisms. *Int J Environ Res Public Health*, 2013, 10: 3886–3907
- 89 Chen S J, Allam J P, Duan Y G, et al. Influence of reactive oxygen species on human sperm functions and fertilizing capacity including therapeutic approaches. *Arch Gynecol Obstet*, 2013, 288: 191–199
- 90 Valavanidis A, Fiotakis K, Vlachogianni T. The Role of Stable Free Radicals, Metals and PAHs of Airborne Particulate Matter in Mechanisms of Oxidative Stress and Carcinogenicity. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. 411–426
- 91 Foyer C H, Noctor G. Redox homeostasis and antioxidant signaling: A metabolic interface between stress perception and physiological responses. *Plant Cell*, 2005, 17: 1866–1875
- 92 Taniyama Y, Griendling K K. Reactive oxygen species in the vasculature molecular and cellular mechanisms. *Hypertension*, 2003, 42: 1075–1081
- 93 Briedé J J. Global gene expression analysis reveals differences in cellular responses to hydroxyl- and superoxide anion radical-induced oxidative stress in caco-2 cells. *Toxicol Sci*, 2010, 114: 193–203

- 94 Soriani M, Luscher P, Tyrrell R M. Direct and indirect modulation of ornithine decarboxylase and cyclooxygenase by UVB radiation in human skin cells. *Carcinogenesis*, 1999, 20: 727–732
- 95 Zhao Y, Xue Y, Oberley T D, et al. Overexpression of manganese superoxide dismutase suppresses tumor formation by modulation of activator protein-1 signaling in a multistage skin carcinogenesis model. *Cancer Res*, 2001, 61: 6082–6088
- 96 Møller P, Jacobsen N R, Folkmann J K, et al. Role of oxidative damage in toxicity of particulates. *Free Radic Res*, 2010, 44: 1–46
- 97 Paz-Elizur T, Sevilya Z, Leitner-Dagan Y, et al. DNA repair of oxidative DNA damage in human carcinogenesis: Potential application for cancer risk assessment and prevention. *Cancer Lett*, 2008, 266: 60–72
- 98 Rodrigo R, Fernández-Gajardo R, Gutiérrez R, et al. Oxidative stress and pathophysiology of ischemic stroke: Novel therapeutic opportunities. *CNS Neurol Disorders Drug Targets*, 2013, 12: 698–714
- 99 Jie L, Wei Q, Kadiiska M B. Role of oxidative stress in cadmium toxicity and carcinogenesis. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2009, 238: 209–214
- 100 Van B D, Hullmann M, Schins R P. *Toxicology of Ambient Particulate Matter*. Basel: Springer, 2012. 165–217
- 101 Shi T, Duffin R, Borm P J, et al. Hydroxyl-radical-dependent DNA damage by ambient particulate matter from contrasting sampling locations. *Environ Res*, 2006, 101: 18–24
- 102 Ralph S J, Rodríguez-Enríquez S, Neuzil J, et al. The causes of cancer revisited: “Mitochondrial malignancy” and ROS-induced oncogenic transformation—Why mitochondria are targets for cancer therapy. *Routledge*, 2010, 31: 145–170
- 103 Nair U, Bartsch H, Nair J. Lipid peroxidation-induced DNA damage in cancer-prone inflammatory diseases: A review of published adduct types and levels in humans. *Free Radical Biol Med*, 2007, 43: 1109–1120
- 104 Wei K, Zheng Y H, Li J, et al. Microbial aerosol characteristics in highly polluted and nearpristine environments featuring different climatic conditions. *Sci Bull*, 2015, 60: 1439–1447
- 105 Wei K, Zou Z L, Zheng Y Z, et al. Ambient bioaerosol particle dynamics observed during haze and sunny days in Beijing. *Sci Total Environ*, 2016, 550: 751–759
- 106 Douwes J, Thorne P, Pearce N, et al. Bioaerosol health effects and exposure assessment: Progress and prospects. *Ann Occup Hygiene*, 2003, 47: 187–200
- 107 Dungan R S. Estimation of infectious risks in residential populations exposed to airborne pathogens during center pivot irrigation of dairy wastewaters. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5033–5042
- 108 Heederik D, Mutius E V. Does diversity of environmental microbial exposure matter for the occurrence of allergy and asthma? *Natl Tax J*, 1996, 49: 475–486
- 109 Reboux G, Piarroux R, Mauny F, et al. Role of molds in farmer’s lung disease in Eastern France. *Am J Respirat Crit Care Med*, 2001, 163: 1534–1539
- 110 Ostro B, Lipsett M, Mann J, et al. Air pollution and exacerbation of asthma in African-American children in Los Angeles. *Epidemiology*, 2001, 12: 200–208
- 111 Hernandez M L, Mills K, Almond M, et al. IL-1 receptor antagonist reduces endotoxin-induced airway inflammation in healthy volunteers. *J Allergy Clin Immunol*, 2015, 135: 379–385
- 112 Lai P S, Fresco J M, Pinilla M A, et al. Chronic endotoxin exposure produces airflow obstruction and lung dendritic cell expansion. *Am J Respirat Cell Mol Biol*, 2012, 47: 209–217
- 113 Behbod B, Urch B, Speck M, et al. Endotoxin in concentrated coarse and fine ambient particles induces acute systemic inflammation in controlled human exposures. *Occup Environ Med*, 2013, 70: 761–767
- 114 Cascio W E, Gilmour M I, Peden D B. Ambient air pollution and increases in blood pressure. *Hypertension*, 2015, 66: 469–471
- 115 Zhong J, Urch B, Speck M, et al. Endotoxin and β -1,3-D-glucan in concentrated ambient particles induce rapid increase in blood pressure in controlled human exposures. *Hypertension*, 2015, 66: 509–516
- 116 Huffnagle G B, Dickson R P. The bacterial microbiota in inflammatory lung diseases. *Clin Immunol*, 2015, 159: 177–182
- 117 Sun Z, Chen T, Thorgeirsson S S, et al. Dramatic reduction of liver cancer incidence in young adults: 28 Year follow-up of etiological interventions in an endemic area of China. *Carcinogenesis*, 2013, 34: 1800–1805
- 118 Bai C L. Progress and prospect on atmospheric haze research in Chinese Academy of Sciences (in Chinese). *Bull Chin Acad Sci*, 2014, 29: 275–281 [白春礼. 中国科学院大气灰霾研究进展及展望. 中国科学院院刊, 2014, 29: 275–281]
- 119 Streets D G, Yarber K F, Woo J H, et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J Geophys Res*, 2003, 108: 8809
- 120 Zhang Q, Klimont Z, Streets D G, et al. Emission model of PM sourced from human activities in China and emission inventory in 2001 (in Chinese). *Prog Nat Sci*, 2006, 16: 223–231 [张强, Klimont Z, Streets D G, 等. 中国人为源颗粒物排放模型及2001年排放源清单估算. 自然科学进展, 2006, 16: 223–231]

- 121 Zheng B, Huo H, Zhang Q, et al. High-resolution mapping of vehicle emissions in China in 2008. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 9787–9805
- 122 Liu F, Zhang Q, Tong D, et al. High-resolution inventory of technologies, activities, and emissions of coal-fired power plants in China from 1990 to 2010. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2015, 15: 18787–18837
- 123 Zhao H Y, Zhang Q, Guan D B, et al. Assessment of China's virtual air pollution transport embodied in trade by using a consumption-based emission inventory. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 5443–5456
- 124 Zheng J Y, Wang S S, Huang Z J, et al. Technical Methods and Applications for Establishing Regional High Resolution Atmospheric Emissions Inventory (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [郑君瑜, 王水胜, 黄志炯, 等. 区域高分辨率大气排放源清单建立的技术方法与应用. 北京: 科学出版社, 2014]
- 125 Jiang W H, Ma J Z, Yan P, et al. Characterization of NO₂ pollution changes in Beijing using GOME satellite data. *J Appl Meteor Sci*, 2006, 17: 67–72
- 126 Lin J T, McElroy M B. Detection from space of a reduction in anthropogenic emissions of nitrogen oxides during the Chinese economic downturn. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 8171–8188
- 127 Wang S W, Zhang Q, Streets D G, et al. Growth in NO_x emissions from power plants in China: Bottom-up estimates and satellite observations. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 4429–4447
- 128 Cheng X H, Xu X D, Ding G A. An emission source inversion model based on satellite data and its application in air quality forecasts. *Sci China Ser D Earth Sci*, 2010, 53: 752–762
- 129 Cheng X H, Xu X D, An X Q, et al. Inverse modeling of SO₂ and NO_x emissions using an adaptive nudging scheme implemented in CMAQ Model in North China during heavy haze episodes in January 2013 (in Chinese). *Acta Sci Circumst*, 2016, 36: 638–648 [程兴宏, 徐祥德, 安兴琴, 等. 2013年1月华北地区重霾污染过程SO₂和NO_x的CMAQ源同化模拟研究. 环境科学学报, 2016, 36: 638–648]
- 130 Zeng Q C, Wu L. Optimal control of air pollution and emission inversion. *Sci China Earth Sci*, 2018, doi: 10.1360/N072017-00293
- 131 Abbe C. The physical basis of long-range weather forecasts. *Mon Weather Rev*, 1901, 29: 551–561
- 132 Bjerknes V. The problem of weather prediction from the standpoint of mechanics and physics. *Meteorol Mag*, 1904, 21: 1–7
- 133 Richardson L F. *Weather Prediction by Numerical Process*. Cambridge: Cambridge University Press, 1965. 236
- 134 Zeng Q C. Weather forecast—From empirical to physicomathematical theory and super-computing system engineering (in Chinese). *Physics*, 2013, 42: 300–314 [曾庆存. 天气预报——由经验到物理数学理论和超级计算. 物理, 2013, 42: 300–314]
- 135 Rossby C G. Relation between variations in the intensity of the zonal circulation of the atmosphere and the displacements of the semi-permanent centers of action. *J Mar Res*, 1939, 2: 38–55
- 136 Kibel' I A. *Introduction to Hydrodynamic Methods of Short-range Weather Forecasting* (in Russian). Moscow: Gostekhizdat, 1957 [基别尔. 短期天气预报的流体力学方法引论. 北京: 科学出版社, 1959]
- 137 Charney J G. On a physical basis for numerical prediction of large-scale motions in the atmosphere. *J Meteorol*, 1949, 6: 371–385
- 138 Charney J G, Fjörtoft R, Neuman J V. Numerical integration of the barotropic vorticity equation. *Tellus*, 1950, 2: 237–254
- 139 Rossby C G. Planetary flow patterns in the atmosphere. *Quart J Roy Meteorol Soc*, 1940, 66(Supp): 68–87
- 140 Rossby C G. On the propagation of frequencies and energies in certain types of oceanic and atmospheric waves. *J Meteorol*, 1945, 2: 187–204
- 141 Charney J G. *Dynamical Forecasting by Numerical Process*. Boston, MA: American Meteorological Society, 1951
- 142 Zeng Q C. The application of primitive thermo-hydrodynamic equations to short range weather prediction in a two-level model. *Sci Sin*, 1963, 7: 403–424
- 143 Smagorinsky J, Manabe S, Holloway J L. Numerical results from a nine-level general circulation model of the atmosphere. *Mon Wea Rev*, 1965, 93: 727–768
- 144 Chen D H, Xue J S. An overview on recent progresses of the operational numerical weather prediction models (in Chinese). *Acta Meteorol Sin*, 2004, 62: 623–633 [陈德辉, 薛纪善. 数值天气预报业务模式现状与展望. 气象学报, 2004, 62: 623–633]
- 145 Grell G A, Peckham S E, Schmitz R, et al. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos Environ*, 2005, 39: 6957–6975
- 146 Byun D, Schere K L. Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the models-3 community multiscale air quality (CMAQ) modeling system. *Appl Mech Rev*, 2006, 59: 51–77
- 147 Binkowski F S, Shankar U. The regional particulate matter model 1: Model description and preliminary results. *J Geophys Res*, 1995, 100: 26191–26209
- 148 Hong Z X, Hu F. Advanced in research of the theory and method of air pollution prediction (in Chinese). *Climatic Environ Res*, 1999, 4: 225–230 [洪钟祥, 胡非. 大气污染预测的理论和方法研究进展. 气候与环境研究, 1999, 4: 225–230]
- 149 Wang Z F, Maeda T, Hayashi M, et al. A nested air quality prediction modeling system for urban and regional scales: Application for high-ozone episode in Taiwan. *Water Air Soil Pollut*, 2001, 130: 391–396

- 150 Wang Z F, Li J, Wang Z, et al. Modeling study of regional severe hazes over Mid-Eastern China in January 2013 and its implications on pollution prevention and control (in Chinese). *Sci China Earth Sci*, 2014, 57: 3–14 [王自发, 李杰, 王哲, 等. 2013 年 1 月我国中东部强霾污染的数值模拟和防控对策. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44: 3–14]
- 151 Zhang Y J, Zheng M, Cai J, et al. Comparison and overview of PM_{2.5} source apportionment methods (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 109–121 [张延君, 郑玫, 蔡靖, 等. PM_{2.5} 源解析方法的比较与评述. *科学通报*, 2015, 60: 109–121]
- 152 Blifford J H, Meeker G O. A factor analysis model of large scale pollution. *Atmos Environ*, 1967, 1: 147–157
- 153 Miller M S, Friedlander S K, Hidy G M. A chemical element balance for the Pasadena aerosol. *J Colloid Interface Sci*, 1972, 39: 165–176
- 154 Cooper J A, Watson J G. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *J Air Pollut Control Assoc*, 1980, 30: 1116–1125
- 155 Watson J G, Cooper J A, Huntzicker J J. The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmos Environ*, 1984, 18: 1347–1355
- 156 Marmur A, Park S K, Mulholland J A, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in the southeastern United States using receptor and emissions-based models: Conceptual differences and implications for time-series health studies. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2533–2551
- 157 Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos Environ*, 1996, 30: 3837–3855
- 158 Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometr Intell Lab Syst*, 1993, 18: 183–194
- 159 Song Y, Zhang Y H, Xie S D, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization. *Atmos Environ*, 2006, 40: 1526–1537
- 160 Liu W, Wang Y, Russell A, et al. Enhanced source identification of southeast aerosols using temperature-resolved carbon fractions and gas phase components. *Atmos Environ*, 2006, 40: 445–466
- 161 Koo B, Wilson G M, Morris R E, et al. Comparison of source apportionment and sensitivity analysis in a particulate matter air quality model. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 6669–6675
- 162 Miao Y C, Guo J P, Liu S H, et al. Impacts of synoptic condition and planetary boundary layer structure on the trans-boundary aerosol transport from Beijing-Tianjin-Hebei region to northeast China. *Atmos Environ*, 2018, 181: 1–11
- 163 Miao Y C, Guo J P, Liu S H, et al. Relay transport of aerosols to Beijing-Tianjin-Hebei region by multi-scale atmospheric circulations. *Atmos Environ*, 2017, 165: 35–45
- 164 Dunker A M, Morris R E, Pollack A K, et al. Photochemical modeling of the impact of fuels and vehicles on urban ozone using auto oil program data. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 787–801
- 165 Yang Y J, Wilkinson J G, Russell A G. Fast, direct sensitivity analysis of multidimensional photochemical models. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2859–2868
- 166 Henry R C. Multivariate receptor modeling by n-dimensional edge detection. *Chemometr Intell Lab Syst*, 2003, 65: 179–189
- 167 Lee D, Balachandran S, Pachon J, et al. Ensemble-trained PM_{2.5} source apportionment approach for health studies. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 7023–7031
- 168 Hu Y, Balachandran S, Pachon J, et al. Fine particulate matter source apportionment using a hybrid chemical transport and receptor model approach. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 5415–5431
- 169 Gao J, Li H, Shi G L, et al. Overview of the development and application of multi-time resolution source apportionment for particulate matters (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3002–3021 [高健, 李慧, 史国良, 等. 颗粒物动态源解析方法综述与应用展望. *科学通报*, 2016, 61: 3002–3021]
- 170 Liu F, Huang S X. Optimization Theories and Applications for Atmospheric Environmental Risk Control (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 2011 [刘峰, 黄顺祥. 大气环境风险控制的优化理论与应用. 北京: 气象出版社, 2011]
- 171 Zhang L, Liu L, Zhao Y, et al. Source attribution of particulate matter pollution over North China with the adjoint method. *Environ Res Lett*, 2015, 10: 84011
- 172 Liu W Q, Chen Z Y, Liu J G, et al. Stereoscopic monitoring technology and applications for the atmospheric environment in China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3196–3207 [刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 我国大气环境立体监测技术及应用. *科学通报*, 2016, 61: 3196–3207]
- 173 Zhang Q H, Zhang J P, Xue H W. The challenge of improving visibility in Beijing. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 7821–7827
- 174 Wang M, Zhu T, Zhang J P, et al. Using a mobile laboratory to characterize the distribution and transport of sulfur dioxide in and around Beijing. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 11631–11645
- 175 Zhang J P, Zhu T, Zhang Q H, et al. The impact of circulation patterns on regional transport pathways and air quality over Beijing and its surroundings. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 5031–5053

- 176 Zhu Y, Zhang J P, Wang J, et al. Distribution and sources of air pollutants in the North China Plain based on on-road mobile measurements. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 12551–12565
- 177 Zhou C, Wei G, Xiang J, et al. Effects of synoptic circulation patterns on air quality in Nanjing and its surrounding areas during 2013–2015. *Atmos Pollut Res*, 2018, doi: 10.1016/j.apr.2018.01.015
- 178 Wei K, Qiu M H, Zhang R F, et al. Single living yEast PM toxicity sensor (SLEPTor) system. *J Aerosol Sci*, 2017, 107: 65–73
- 179 Vet R, Artz R S, Carou S, et al. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos Environ*, 2014, 93: 3–100
- 180 Zhang Y L, Cao F, Zhang. Fine particulate matter (PM_{2.5}) in China at a city level. *Sci Rep*, 2015, 5: 14884
- 181 Chan K C, Yao X H. Air pollution in mega cities in China. *Atmos Environ*, 2008, 42: 1–42
- 182 Zhao X J, Zhao P S, Xu J, et al. Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 5685–5696
- 183 Liu X G, Li J, Qu Y, et al. Formation and evolution mechanism of regional haze: A case study in the megacity Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 4501–4514
- 184 Ridker R G. *Economic Costs of Air Pollution*. New York: Fredariek A. Praeger, 1967
- 185 Lave L B, Seskin E P. Air pollution and human health. *Science*, 1970, 169: 723
- 186 Bai W W, Yang F Q. The U.S. lessons and experience for PM_{2.5} Countermeasure (in Chinese). *Energy China*, 2013, 35: 15–19 [白韞雯, 杨富强. 美国治理 PM_{2.5} 污染的经验和教训. *中国能源*, 2013, 35: 15–19]

Summary for “大气污染与防治的过去、现在及未来”

Air pollution and control: Past, present and future

Shunxiang Huang

The Center of Nuclear and Biochemical Emergency Technical Support, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China
E-mail: shunxianghuang@163.com

The quality of air is closely related to everyone's life. However, due to the intense industrialization and urbanization, air pollution has affected or is affecting the health of the public. Since the notorious London smog and the Los Angeles photochemical smog events, the air pollution has been developing rapidly in recent years in some developing countries such as China and India. The essence of air pollution hazard is the impact of air pollutants on human health and environment. In view of the fragmentation of the research and one-sided knowledge of someone on air pollution and control, this paper is documented to review the whole status of technology development in this research field, to clarify the formation and elimination mechanism of air pollution, to correctly understand the hazard of air pollution and to promote the precise management of air pollution control. The research of the air pollution hazard is essentially the study of the effect of atmospheric pollution on human health and environment. The past, present and future status of air pollution and its control will be reviewed in this paper from the perspective of physical, chemical and biological process which are be modeling using mathematical technique, coding and programing. Meanwhile, the history, present and existing problems on atmospheric physics, atmospheric chemistry, emission inventory, atmospheric environment monitoring, meteorological field forecast, air quality forecast, source apportionment and tracing source, the impact of air pollution on human health, and atmospheric pollution control are well summarized. From the classical analytical methods developed in the middle of the last century such as the Gaussian method to the numerical methods generally used so far, the physical processes of transmission, diffusion and sedimentation of pollutant are described and solved. The chemical processes represented by the London smog incident mainly sulfur compounds, by Los Angeles photochemical smog mainly O_3 and nitrogenous compounds, and by Beijing-Tianjin-Hebei fog-haze pollution mainly mixture of nitrogen-containing compounds and sulfur-based compounds have made breakthrough progresses, and the chemical mechanism are basically clear. A series of biological effects will be occurred when the pollutants are inhaled. The chemical composition of air pollutants will have oxidative stress reactions, lipid peroxidation and DNA damage, causing inflammation, cardiovascular disease, cancer and birth defects. At present, the research on the physical process is relatively mature, and the accuracy and effective days of weather forecast are increasing and extending gradually. However, the two-way feedback mechanism of meteorology and atmospheric pollution is still a difficult issue. The understanding of the main chemical processes is basically clear, but a large number of unknown reaction mechanisms need to be further explored, especially the chemical mechanism of the explosive growth of $PM_{2.5}$. Cognition of biological processes is still preliminary, which are based primarily on statistical analysis but lack a theoretical basis and are needed to be further explored. The theoretical framework, as well as core issues of air pollution hazard identification and control, are be put forward and pointed out based on the theories, techniques, methods and standards of inversion and generation of emission sources, particle toxicity identification, chemical process assimilation, health risk prediction and early warning, synchronization source apportionment of predicting results, and dynamic optimal control are not yet mature, which are the main focus for future development, due to the extremely complicated and staggered influence as well as constraints on physical process, chemical process, biological process as well as mathematical description and computer calculation principle of air pollution and prevention. If the toxicity of pollutants is directly related to health risks, which may provide more direct, effective and scientific technological support for air pollution emergency optimal control as well as the optimal issues of industrial, energy structure adjustment and heavy pollution sources layout, it will play a fundamental role to meet the objective needs of identifying accurately pollution sources, achieving targeted management and promoting ecological civilization construction.

air pollution, toxicity identification, air pollution prevention, environment and health

doi: 10.1360/N972017-01271