

北京西北城区 2010 年春季一次沙尘暴过程 PM₁₀ 特征研究

岑世宏¹ 邵龙义¹ 宋晓焱² 李泽熙¹ 王建英¹ 王 静¹

(1.中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院 中国 北京 100083;

2.华北水利水电学院资源与环境学院 河南 郑州 450011)

【摘要】采集 2010 年春季北京市西北城区沙尘暴前期、中期及后期可吸入颗粒物样品,运用场发射扫描电镜和粒度分布软件分析沙尘暴过程中 PM₁₀ 的微观形貌和粒度分布特征。结果表明,沙尘暴期间 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的质量浓度是一个突然变化的过程,在沙尘暴期间质量浓度分别增加到 1960.68 μg/m³、1477.27 μg/m³,然后随着沙尘暴的消退逐渐降低,颗粒物质量浓度逐渐减少;对体积——粒度分布的研究表明,无论沙尘暴天气还是非沙尘暴天气,其体积百分比主要集中在 2.5 μm 以上的较大等效粒径范围内,沙尘暴天气是由于输入了大量的沙尘颗粒,而非沙尘暴天气的少量大粒径颗粒对体积百分比的影响却很大,导致体积百分比向大等效粒径范围集中;沙尘暴前,颗粒物的微观形貌类型有矿物颗粒、烟尘集合体、球形颗粒和超细未知颗粒,沙尘暴期间,微观形貌类型主要是来源于地壳的矿物颗粒。

【关键词】沙尘暴;PM₁₀;微观形貌;粒度分布

由于北京特殊的地理位置和气象条件,2000 至 2010 十年间多次出现沙尘和沙尘暴天气。北京市继 2000 年 3 月 27 日出现较强沙尘暴以来,于 2010 年 3 月 19 日又一次出现大范围的沙尘暴天气。加之近年来北京市车辆的快速增长和建筑工地的迅速增加等原因,使北京的空气污染由煤烟型向复合型转变^[1],可吸入颗粒物(PM₁₀)成为首要的污染物。研究表明^[2-4],北京市 PM₁₀ 的组成相当复杂,而在沙尘暴期间可吸入颗粒物的浓度更高,超出国家标准的几十到几百倍。许多研究者从不同的角度对矿物气溶胶进行了研究,Ginoux 等^[5]报道矿物颗粒能够通过改变辐射平衡和影响云凝结核形成的方式影响全球气候的变化,Dentener 等^[6]认为矿物为大气非均相化学反应提供了反应界面,Richards^[7]的研究表明,可吸入颗粒物中的矿物颗粒对人体健康可产生负面影响。本研究运用场发射扫描电镜和粒度分布软件分析沙尘暴和非沙尘暴过程中 PM₁₀ 的微观形貌和粒度分布特征。目的是对北京 PM₁₀ 的形态和来源有进一步的认识。

1 实验部分

1.1 采样仪器

选取中国矿业大学(北京)综合楼五楼平台作为采样点。采样点的经纬度为:N39°59'37.11",E116°20'45.16",距地面高度为 18m。中国矿业大学(北京)位于西北城区的中关村科技园区,东临学院路,北靠清华东路,距四环约 600m,周围无大型工业污染源。自 2000 采暖期开始,北京市高校实施煤改气计划,但迄今仍有一些单位采用燃煤供暖。采样点周围长期存在建筑及打井等施工工地,可能是一种重要的污染源^[8]。

采样仪器为:(a)便携式 Minivisor PM₁₀/PM_{2.5},使用聚碳酸酯滤膜,孔径为 0.67 μm。白天和晚上各采一次,每次采样时间 4h;(b)TSP-PM_{2.5} 型和 TSP-PM₁₀ 型中流量采样仪,使用玻璃纤维滤膜。采样时间为 12 小时,白天和晚上两个时间段采样;采样前后在恒温恒湿条件下用日本 A&D 公司生产的十万分之一(10⁻⁵g)天平精确称量获得所采集的样品的质量。采样期间用 NK4000(USA)气象仪自动记录每小时的温度、相对湿度、压强等气象参数,风速和风向手动多次测量,其中风速每次测量其平均值(时间 2 分钟),根据每个样品的采样时间选取相应采样时间内气象参数的平均值。

1.2 分析测试

使用精度 0.0001g 的 AND 天平称采样前后的玻璃纤维滤膜,以此计算沙尘暴期间 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的质量浓度;剪下聚碳酸酯滤膜颗粒物较均匀的部分(1/10)左右,用导电胶将其粘贴在金属桩上。随后,将样

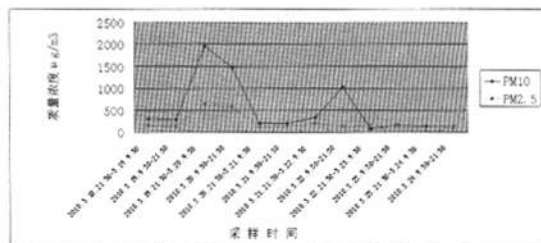


图 1

表 1 采样原始数据

样品编号	采样时间	气温/℃	压强/kPa	湿度/%	PM ₁₀ 质量浓度/ μg·m ⁻³	PM _{2.5} 质量浓度/ μg·m ⁻³	天气	能见度/km	备注
3-1	2010-03-18-21:30---03-19-09:30	3.6	998.6	70.1	305.67	153.99	阴	5	沙尘暴前
3-2	2010-03-19-10:00---21:00	9.3	992.3	60.7	284.77	138.42	阴	5	
3-3	2010-3-19-21:10---03-20-09:10	7.7	993.3	60	1960.68	643.63	雾-阴	4	第一次沙尘暴
3-4	2010-3-20-09:20---21:20	8.5	1004.9	29.6	587.38	1477.7	沙尘暴	2	
3-5	2010-3-20-21:10---03-21-09:10	7	1008.8	35.1	204.60	123.79	晴	8	沙尘暴后
3-6	2010-3-21-09:20---21:20	13.4	1003.2	22.5	202.91	137.80	晴	8	
3-7	2010-3-21-21:10---03-22-09:10	10.2	1002.9	41.9	336.52	206.23	晴	9	
3-8	2010-3-22-09:20---21:20	12.6	1007.8	21.5	1032.52	124.57	沙尘暴	1	第二次沙尘暴
3-9	2010-3-22-21:10---03-23-09:10	8.1	11013.6	32.2	78.63	153.22	晴	10	
3-10	2010-3-23-09:20---21:20	12.6	1011.1	29.1	155.81	139.140	晴	10	沙尘暴后
3-11	2010-3-23-21:10---03-24-09:10	9.7	1011.8	36	139.71	24.179	晴	10	
3-12	2010-3-24-09:20---21:20	11.4	1014.2	37	140.20	98.23	阴-雨	7	

品镀金并分析。然后在JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(日本电子公司)下进行颗粒物的微观形貌分析。每个样品随机拍摄十张FESEM图像(二次电子像),供做颗粒物的粒度分析用。

2 结果与讨论

2.1 质量浓度分析

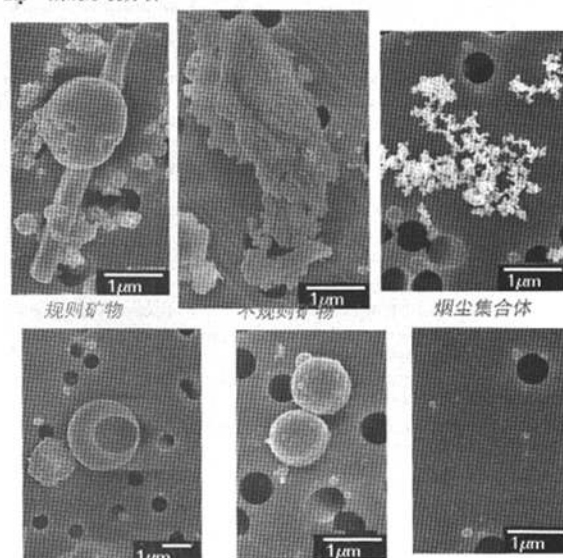
分析颗粒物质量浓度的原始数据如表1、图1所示:

采样期间,2010年3月20日和2010年3月22日为沙尘暴天气。通过直方图我们可以看出,在非沙尘暴天气时,可吸入颗粒 PM_{10} 的质量浓度始终处于较低的水平,没有太大变化,普遍低于 $500\mu g/m^3$ 。而在爆发沙尘暴的两天时间里, PM_{10} 的浓度突然增大,其中,2010年3月20日前夜浓度最高,这表明在沙尘暴天气里,沙尘暴所带来的沙尘颗粒是一种主要的大气污染源,对大气中可吸入颗粒 PM_{10} 的浓度产生很大的影响。

从 $PM_{2.5}$ 的浓度折线图可以看出,非沙尘天气的细颗粒 $PM_{2.5}$ 的质量浓度处于比较稳定的水平,普遍低于 $200\mu g/m^3$,2010年3月20日沙尘天气及前夜 $PM_{2.5}$ 的浓度突然变得特别高,而2010年3月22日沙尘天气时的浓度则没有明显的变化,其前夜浓度有少量变化,但仍处于较低水平。说明沙尘天气对于大气中 $PM_{2.5}$ 的质量浓度会产生较大影响,但影响程度在两天沙尘天气中不尽相同。

可以看出,非沙尘天气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的质量浓度水平比较稳定, $PM_{2.5}$ 的质量浓度在 PM_{10} 的质量浓度中所占比例较大,多近于50%。而在沙尘暴天气中, PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的质量浓度产生很大的波动,进而说明沙尘暴天气对 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的质量浓度产生巨大影响,在沙尘天气是大气颗粒物的一种主要来源,或者说是主要污染源。

2.2 微观形貌分析



球形颗粒物(光滑) 球形颗粒物(表面粗糙颗粒) 超细未知颗粒

FESEM观察显示北京市沙尘暴期间 PM_{10} 微观形貌主要有烟尘集合体、球形颗粒、矿物颗粒和未知细颗粒等(上图)。

a. 球形颗粒

主要指燃煤飞灰,其粒度变化较大,粒径范围广,从几百纳米到几微米的都有。此次样品的电镜图像中,所发现的燃煤飞灰,多数呈现较规则圆球形颗粒,表面光滑,且没有被其他颗粒物覆盖。偶见非呈现规则圆球形的燃煤飞灰,可能是某些局部

客观条件造成这些颗粒物的变形;个别表面吸附有超细颗粒物的飞灰颗粒,其形成原因可能是燃煤飞灰自身具有吸附作用而吸附部分超细颗粒物。

b. 规则矿物

规则矿物的外表呈现规则形状,其主要来源一般认为是二次大气化学反应生成^[10]。此次所采样品中的规则矿物并不多见,只在部分样品中有所发现,且多为长条状,相关研究表明,长条状矿物一般为石膏,石膏的存在与大气中的污染气体 SO_2 有关,但由于北京大气中所发现石膏矿物粒径大小不一,最大可达几微米至十微米,因此对于形成机理尚无明确定论,只能说明,在北京西北城区春季大气中存在一定的 SO_2 气体,对大气质量有一定影响。

c. 不规则矿物

不规则矿物无固定形态,形状千奇百怪,多种多样,主要为自然源。上图为观察到的不规则矿物颗粒。电镜中观察所采样品,其形态多样,且粒径大小不一,小至十分之一微米,大至数微米,数量较多。

d. 烟尘集合体

烟尘集合体是由生物物质或者化石燃料的不完全燃烧以及汽车尾气排放产生的非纯净颗粒,主要形态有链状、蓬松状、较粗大的烟尘集合体等等^[11]。来源不同的烟尘集合体其形态各不相同,不同来源的烟尘集合体在大气中发生了“吸湿”、“碰并”等作用,导致其形貌发生变化^[12]。相关研究表明,蓬松状的烟尘集合体其来源主要是汽车尾气^[13],烟尘集合体对于生物活性的影响非常大^[14],也会影响人体健康。

e. 其他未知颗粒

上述颗粒之外,还有一些细小的未定颗粒物,以及一些特别形状的颗粒物。相关研究显示,未定颗粒物的来源一般是燃烧产生的细小颗粒物、二次反应的颗粒物以及不能识别的颗粒物等等,由于颗粒物的粒径较小,大都小于 $0.2\mu m$,不能检测到其成分。

春季沙尘暴期间前后颗粒物的微观形貌下图所示。对比两张图像可以看出沙尘暴天气输入的大量沙尘颗粒滞留在大气中,使大气颗粒物成分组成发生很大变化。

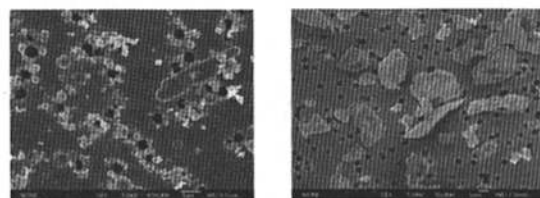


图2a 非沙尘暴前

图2b 沙尘暴期间

2.3 颗粒物的数量-粒度和体积-粒度分布

2.3.1 数量-粒度分布研究

从图4a可以看出,颗粒物以矿物颗粒为主,烟尘集合体和燃煤飞灰的数量相对较少。而矿物颗粒的主峰为 $1-2.5\mu m$,次峰在大于 $2.5\mu m$ 段,以粗颗粒为主。 PM_{10} 呈单峰分布,绝大部分颗粒物粒径集中在 $1\mu m$ 以上。2002年3月沙尘暴期间所采样品中,可吸入颗粒 PM_{10} 的峰值在 $1-2.5\mu m$ 之间,绝大部分集中在 $1-5\mu m$ 间^[15],两次实验样品颗粒物的大致分布基本一致。

从图3a可以看出,燃煤飞灰、矿物颗粒和烟尘集合体的数量比例相差不大,其中燃煤飞灰比例稍大一点,90年代以来北京开始实行以气改煤的政策,但仍有很多单位使用燃煤取暖,3月份仍在取暖期,

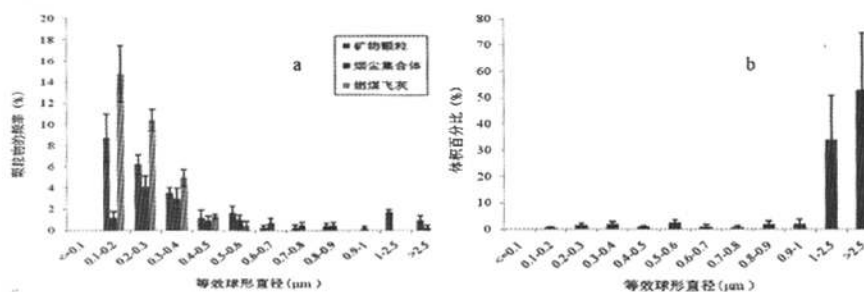


图3 非沙尘暴期间颗粒物的数量-粒度(a)和体积-粒度(b)分布

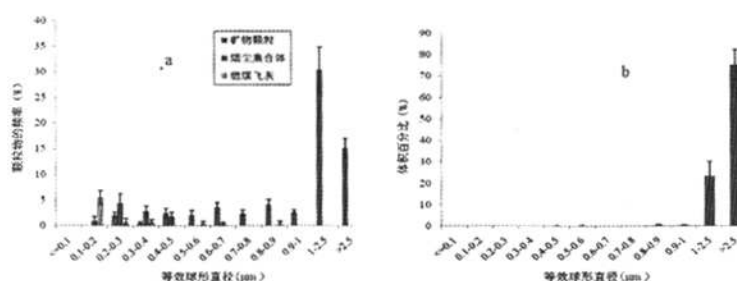


图4 沙尘暴期间颗粒物的数量-粒度(a)和体积-粒度(b)分布

大气中的燃煤飞灰主要来源于此。整个颗粒物呈单峰分布,主要集中在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 之间,绝大部分集中在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.6\mu\text{m}$ 之间,以细颗粒为主。

2.3.2 体积-粒度分布研究

体积-粒度分布与数量-粒度分布单独反映数量比例有所不同,主要反映的是矿物颗粒在不同粒径范围内的体积分布情况。而一定粒径范围内的体积百分比大致上也能反映相应粒径区间内的质量百分比。

与该样品的数量-粒度分布图相比,可以看出两者分布特征不同,数量分布主要集中在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.6\mu\text{m}$ 之间,以小粒径颗粒为主,而体积分布则不同,其变化趋势近于体积随等效直径的增大而增大,尤其集中于 $1\mu\text{m}$ 以上范围,等效直径 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.6\mu\text{m}$ 的颗粒物数量在90%以上,但体积百分比却只占10%左右,因此颗粒物的体积主要集中在 $1\mu\text{m}$ 以上的区域。从上图还可以看出,最高分布峰值上对应的数值标准偏差最大,这表明数量很少的粗颗粒对于体积-粒度分布很可能产生很大的影响,而此种大气颗粒物的粒度分布特征同以往的研究结果相比非常类似。

同时在图4b沙尘暴天气大气颗粒物的体积-粒度分布显示,体积绝大部分集中在 $1\mu\text{m}$ 以上范围,结合此样品的数量-粒度分布,样品中大部分为较大粒径的粗颗粒,体积也集中在此,与非沙尘天气样品有所不同。但非沙尘天气与沙尘天气的体积-粒度分布特征大体一致。大颗粒对大气的体积-粒度分布有较大影响。

3 结论

北京西北城区大气颗粒物的质量浓度在非沙尘暴天气处于较稳定的水平,但污染水平较高,在采样中只有两天达到GB3095-82二级标准,而在沙尘暴天气中大量沙尘颗粒的输入使得大气颗粒物的质量浓度产生很大变化,数值急剧升高,同时又由于输入的沙尘颗粒以大粒径的粗颗粒为主,因而对 PM_{10} 质量浓度的影响要远远大于 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的影响。

通过微观形貌和粒度分布分析,北京西北城区春季大气颗粒物主要为矿物颗粒、烟尘集合体、球形颗粒(主要为燃煤飞灰)和一些其他未知颗粒。各种颗粒的数量-粒度分布表明,沙尘天气由于带来大量沙尘颗粒,大气颗粒物中矿物颗粒的数量比例占主要部分,而非沙尘

天气则三大类颗粒物的比例较相近,其中因为3月仍为北京市的采暖期,与其他非采暖期的相关研究比较,燃煤飞灰数量占有相当的比例。

对体积-粒度分布的研究表明,无论沙尘暴天气还是非沙尘天气,其体积百分比主要集中在 $2.5\mu\text{m}$ 以上的较大等效粒径范围内,沙尘暴天气是由于输入了大量的沙尘颗粒,而非沙尘天气的少量大粒径颗粒对体积百分比的影响却很大,导致体积百分比向大等效粒径范围集中。

【参考文献】

- [1]张远航.北京市大气颗粒物细粒子污染特征和来源分析[R]//工程科技论坛(第十四期)“燃烧源可吸入颗粒物的环境问题”报告专家论文集,2001:13-16.
- [2]He K, Yang F, Ma Y, et al. The Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 36: 4954-4970.
- [3]王瑞, 汤大钢, 刘红杰, 等. 中国 $\text{PM}_{2.5}$ 污染状况和污染特征的研究 [J]. 环境科学, 2000, 13(1): 1-5.
- [4]Ning D T, Zhong L X, Chung Y S. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of Northern China [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30: 2355-2362.
- [5]汪安琪, 杨淑兰, 沙因. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征 [J]. 环境化学, 1996, 15(6): 487-495.
- [6]Ginoux P, Chin M, Tegen I, et al. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model [J]. Journal of Geophysical Research, 2001, 106 (D17): 20255-20273.
- [7]Dentener F J, Carmichael J, Zhang Y, et al. Role of mineral aerosol as a reactive in the global troposphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1996, 101: 22869-22879.
- [8]Richards R. What effects do mineral particles have in the lung? [J]. Mineralogical Magazine, 2003, 67(2): 129-139.
- [9]邵龙义, 杨书申, 时宗波, 等. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究 [北京: 气象出版社, 2006, 9].
- [10]杨书申, 邵龙义, 王志石, 等. 澳门夏季大气颗粒物单颗粒微形貌分析. 环境科学, 2009, 30(5): 1514-1519.
- [11]杨书申, 邵龙义, 李卫军, 等. 上海市冬季可吸入颗粒物微形貌和粒度分布. 环境科学, 2007, 28(1): 20-25.
- [12]邵龙义, 时宗波. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气 PM_{10} 的微观特征及粒度分布 [J]. 环境科学, 2003, 24(5): 11-16.
- [13]BéruBéK A, Jones T P, Williamson B J, et al. Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for assessing biological activity [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 1599-1614.
- [14]李金娟, 邵龙义, 杨书申, 等. 可吸入颗粒物生物活性及其微观特征分析 [J]. 环境科学, 2006, 27(3): 572-577.
- [15]李卫军, 邵龙义, 吕森林. 北京西北城区 2002 年春季大气可吸入颗粒物的粒度分布特征. 电子显微学报, 2004, 23(5): 589-593.

【责任编辑:王静】

(上接第29页)利用赤泥的物化性质来替代粘土进行烧结砖,其效益相当可观。具体可表现在三个方面,一是利废节地,若按照一年烧结砖年产量3.5亿块计算,拜耳法赤泥按照70%的掺配比例,可利用赤泥70万吨,综合节地110余亩。二是降低堆存费用,用于拜耳法赤泥堆存的费用大约20元/吨。如利用其生产烧结砖,可以减少赤泥堆存及维护费用的支出,按照年消耗拜耳法赤泥25万吨,节约赤泥堆存及维护费用500万元。三是产品成本与普通粘土砖或者煤矸石砖基本相当,易于市场接受,不会影响市场销售。

3 结论

利用义翔铝业的赤泥和煤矸石可以制备出符合国家烧结砖标准GB5101-2003的烧结砖。而且赤泥掺入量大,烧结砖性能好,为赤泥的资源化找到了一条可行的路子。利用赤泥及煤矸石生成烧结砖不仅经济效益突出,而且符合国家墙改政策,有利于推动铝工业的健康发

展,还能节约大量宝贵的资源,对环境保护有着重要意义。

【参考文献】

- [1]姜怡娇, 宁平. 氧化铝厂赤泥的综合利用现状. 环境科学与技术, 2003, 26(1): 40-42.
- [2]曹琛, 等. 工业废渣赤泥的特性及回收利用现状. 硅酸盐通报, 2007, 2(26): 143-145.
- [3]焦占忠, 邢国. 利用工业废渣赤泥和粉煤灰研制免蒸免烧砖. 轻金属, 1996, 6: 16-19.
- [4]贺深阳, 蒋述中. 粘土掺量对赤泥烧结砖制备工艺的影响. 砖瓦, 2007(5): 9-11.
- [5]贺深阳, 蒋述中. 烧结温度对赤泥烧结砖的影响. 砖瓦, 2007(9): 35-36.

【责任编辑:常鹏飞】