

北京市不同天气条件下单颗粒形貌及元素组成特征

李泽熙,邵龙义*,樊景森,胡颖,侯聪 (中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要: 使用透射电镜(TEM)对采自北京市 2011 年 3~4 月间不同天气条件下的气溶胶样品进行观察,并对比 2010 年 3 月沙尘天气和 2010 年 11 月 18 日雾天样品,对可吸入颗粒物 PM₁₀ 的基本形貌、矿物元素组成和硫化特征等做比较分析.结果表明,采样期间 PM₁₀ 主要包括烟尘集合体、飞灰、矿物颗粒、二次反应颗粒等,不同天气条件下颗粒类型并无明显差别.采样期间矿物颗粒以“富 Si”颗粒(占总量 46%)为主,“富 Ca”(总量 17%)、“富 S”颗粒(总量 13%)为次要,“富 Fe”(总量 7%)及较少“富 Na”颗粒(总量 6%)和其他颗粒.沙尘天气中沙尘暴输入大量沙尘颗粒使占颗粒 83% 的“富 Si”颗粒含量明显高于阴天的 36%和雾天的 32%.仅在阴天和雾天发现大量“富 S”颗粒,其中雾天 26%,阴天 10.7%,说明这 2 种天气二次反应强烈,易于生成富 S 二次颗粒,对颗粒物元素组成产生影响.对所有含 S 颗粒分析表明,不同天气含 S 矿物含量差异较大,阴天 16%,雾天 36%,晴天和沙尘天气则含量很低,说明一定的 SO₂ 浓度下,大气湿度越大,硫化现象越明显.雾天颗粒物表面的硫化现象相当严重,在含硫量较高的颗粒中,绝大部分同时含有 Ca、Na、Si、Fe 等元素,说明大气中含 Ca、Na、Si、Fe 的碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用.

关键词: PM₁₀; 透射电镜; 天气条件; 硫化特征; 北京

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2013)09-1546-07

Morphologies and elemental compositions of individual particles under different weather conditions in Beijing. LI Ze-xi, SHAO Long-yi*, FAN Jing-sen, HU Ying, HOU Cong (College of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2003,33(9): 1546~1552

Abstract: This paper analyzed the morphologies, elemental compositions and sulfuration characteristics of the fine particles collected in Beijing from March to April 2011 under different weather conditions by means of Transmission Electron Microscopy (TEM). The fine particles of the dust weather in March 2010 and the fog weather samples in November, 2010 were also investigated with the same methods. The results showed that particles could be subdivided into 4 major morphological categories, including soot aggregates, fly ash, mineral and secondary particles. Particle types have no obvious variation under different weather conditions. According to elemental compositions, mineral particles can be classified into 9 categories, namely, “Si-rich” (occupying 46% by number), “Ca-rich” (17%), “S-rich” (13%), “Fe-rich” (7%), “Na-rich” (6%), and other particles including “Ti-rich”, “Al-rich”, “Cl-rich” and “Mg-rich”. The proportion of these different particles in PM₁₀ was influenced by weather conditions, with the number percentage of the “Si-rich” particles in dust storm (83%) being obviously higher than those on cloudy day (36%) and foggy day (32%). A higher number of “S-rich” particles were found in the cloudy and foggy days, being 10.7% and 26% respectively, indicating that the cloudy and foggy weather is favorable for secondary reactions and formation of S-rich particles. Sulfuration characteristics analysis of S-containing particles shows that, contain S mineral content differences in different weather, cloudy 16%, fog 36%, and it was barely found in sunny day and dust storm, it shows that at certain SO₂ concentration, the atmospheric humidity higher, the sulfation is more obvious. The Sulfation on the surface of particles in foggy day is quite serious, in the high sulfur content particles, most also contains Ca, Na, Si and Fe elements, indicating that alkaline mineral in the air which contains Ca, Na, Si and Fe elements have some buffer action to the acid mist.

Key words: PM₁₀; transmission electron microscopy; weather condition; sulfuration characteristics; Beijing

收稿日期: 2013-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41175109);中央高校基本科研业务费专项资金(2010YD09)

* 责任作者, 教授, ShaoL@cumt.edu.cn

近年来,随着城市的不断发展,可吸入颗粒物(PM_{10})已成为北京市的首要空气污染物^[1-3], PM_{10} 拥有较大的数量和表面积,会对大气的能见度产生影响,生成大气光化学烟雾,加剧温室效应^[4],同时还会对人体健康产生较大危害,提高人体的致病率和死亡率^[5-9].颗粒物对大气能见度、酸沉降、云和降水、大气的辐射平衡、平流层和对流层的化学反应等均有重要影响^[10],同时在不同天气条件下,可吸入颗粒物的化学成分存在较大的差异.透射电子显微镜(TEM)由于其高分辨率和高放大倍数以及能够同时得到样品形貌和能谱的特点,在大气颗粒物研究中得到广泛应用^[11],本研究以北京市不同天气条件(晴天、阴天、雾天、沙尘天气)下可吸入颗粒物做透射电镜分析,并结合能谱对基于各种天气的可吸入颗粒物成分做更充分的了解并进行分类,为减少其对环

境、人体的危害提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

于2011年4月1日至2011年4月6日在北京市海淀区中国矿业大学(北京)综合楼五楼平台采集气溶胶样品,并加入2010年3月20日至2010年3月22日沙尘暴天气期间的样品数据以及2010年11月18日雾天的样品数据进行比较分析.中国矿业大学(北京)位于北京西北城区中关村科技园区,周围没有大型局地工业污染源,东临学院路,北靠清华东路,能够在一定范围内较好地反映北京西北城区的大气污染水平.采样仪器为孔径1mm的单孔便携单颗粒采样器,流量为1L/min,采用外径3mm的铜网支持膜,样品采集信息如表1.

表1 样品采集信息

Table 1 Sample information

日期	样品编号	采样时间	采样时长(min)	温度(°C)	相对湿度(%)	大气压强(hPa)	天气分类
2010-03-20	A1	9:50	1	7.8	44.9	991.9	沙尘暴
2010-03-22	A2	11:45	2	14	22.3	1006.0	沙尘暴
2010-03-22	A3	14:25	2	14	24.4	1006.8	沙尘暴
2010-11-18	E4	11:00	1	10.6	51.9	1011.5	雾天
2011-03-31	E1	9:50	3	18.7	41.9	1005.9	阴天
2011-04-01	E3	12:30	5	12.1	24.8	1018.3	阴天
2011-04-04	F1	9:50	5	23.6	16.1	1015.5	晴天
2011-04-05	F2	9:00	5	15.2	29.0	1016.1	阴天
2011-04-06	F3	9:00	6	21.5	34.4	1008.4	阴天

1.2 实验方法

在采样后,利用透射扫描电镜(TEM)对采集在铜网支持膜上的单颗粒物进行形貌观察,区分出 PM_{10} 的各种组分,同时对各个颗粒进行能谱分析,识别出单颗粒的元素组成及比例等,按各种组成元素的比例对颗粒物进行元素富集情况分类,详见文献[12-13].通过对不同天气样品进行对比,得到各天气条件下颗粒物的组成差异,并对不同天气条件下单颗粒的硫化现象进行分析.

2 典型大气颗粒物特征分析

利用透射电镜对样品中单颗粒进行形貌观

察,通过辨认分析,判断出采样期间大气可吸入颗粒主要包括烟尘集合体、燃煤飞灰、二次硫酸盐颗粒以及矿物颗粒等.但在不同天气条件下,各样品的颗粒类型并无明显差别.

2.1 烟尘集合体

透射电子显微镜下观察到的烟尘集合体形貌特征比较明显,本次实验所采的样品中,烟尘集合体较少,主要是密集链状的烟尘集合体,也有蓬松状的烟尘集合体,并与其他颗粒有一定的结合(图1).研究表明,烟尘集合体的粒径大小与其老化过程有关^[14],说明大部分烟尘集合体具有相当程度的老化,采样期间其在大气中发生了一系列的物理变化,同时由于

来源的多样性^[15],使得烟尘集合体的形态呈现复杂性.结合能谱分析,烟尘集合体的主要成分为碳.

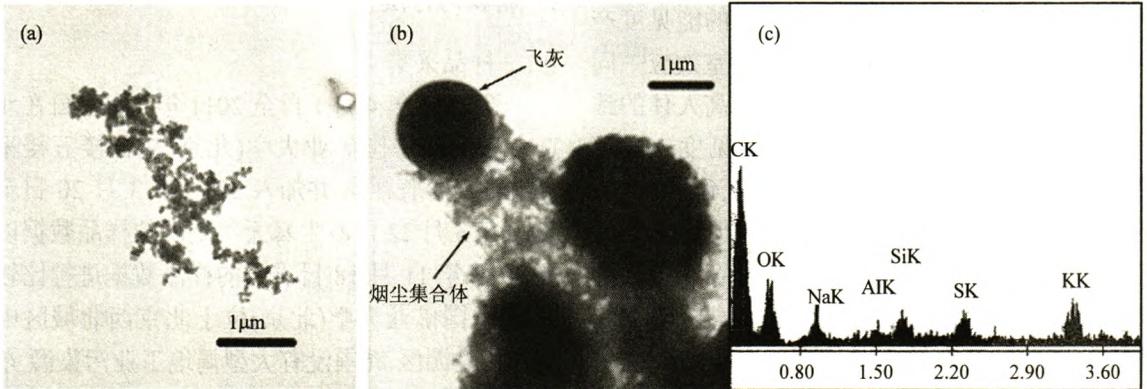


图1 北京市大气中烟尘集合体的形貌和能谱

Fig.1 Morphologies and EDX pattern of the soot aggregate particles in the atmosphere of Beijing

(a) 密集链状烟尘集合体;(b) 蓬松状烟尘集合体与飞灰相连;(c)为(b)图中烟尘集合体的能谱

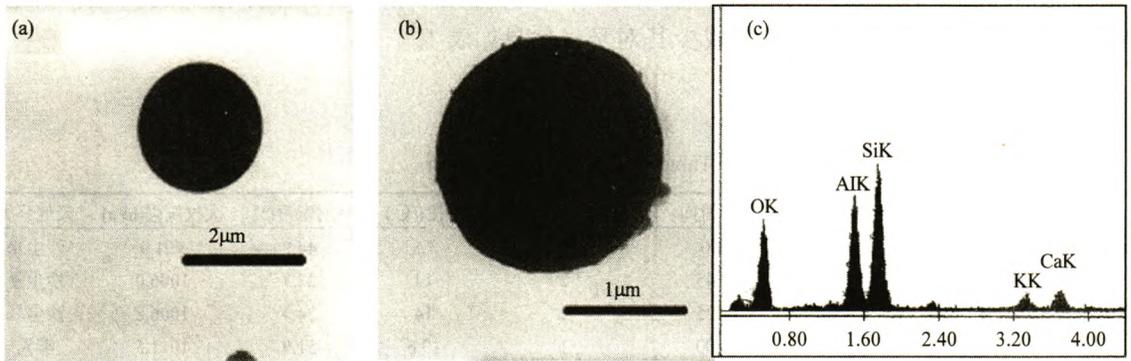


图2 北京市大气中飞灰的形貌和能谱

Fig.2 Morphologies and EDX pattern of the fly ash particles in the atmosphere of Beijing

(a) 表面光滑的飞灰;(b) 表面吸附超细颗粒物的飞灰;(c)为(a)图中光滑飞灰的能谱

2.2 飞灰

观察发现燃煤飞灰的粒径变化较大,本实验所采的样品中发现数量较多的燃煤飞灰,多数呈现较规则圆球形颗粒,表面光滑,没有被其他颗粒物覆盖,亮度适中,易于辨认(图 2).同时也有吸附了超细颗粒的飞灰颗粒,其形成原因可能是燃煤飞灰具有自吸附作用而吸附部分超细颗粒物.结合能谱分析,表明其主要成分为 Si 和 Al,含有少量 K、Ca 等,同时在样品中也发现少量同为球形且主要成分为 C 的焦油球颗粒.

2.3 矿物颗粒

大气中的矿物颗粒主要来源于扬尘和二次大气化学反应^[16],本研究样品的矿物颗粒中,不

规则的矿物颗粒占绝大多数.在透射电镜下观看,这些矿物颗粒形貌不一,且粒径大小分布范围也很大(图 3).在本实验中也发现了少量规则矿物颗粒,如氧化铁颗粒, CaSO₄ 等 Ca 质颗粒,一般为二次大气化学反应生成.

2.4 硫酸盐颗粒

由于硫酸盐(包括硫酸铵或硫酸钠等)在电子束的照射下会迅速分解,因此在透射电镜下硫酸盐颗粒会留下泡沫状的残留^[14].本实验所采样品中,发现了大量的硫酸盐颗粒(图 4),阴天和雾天比较明显,硫酸盐颗粒主要是空气中 SO₂ 与其他物质发生二次化学反应生成的^[12],说明阴天和雾天更易发生二次大气化学反应.

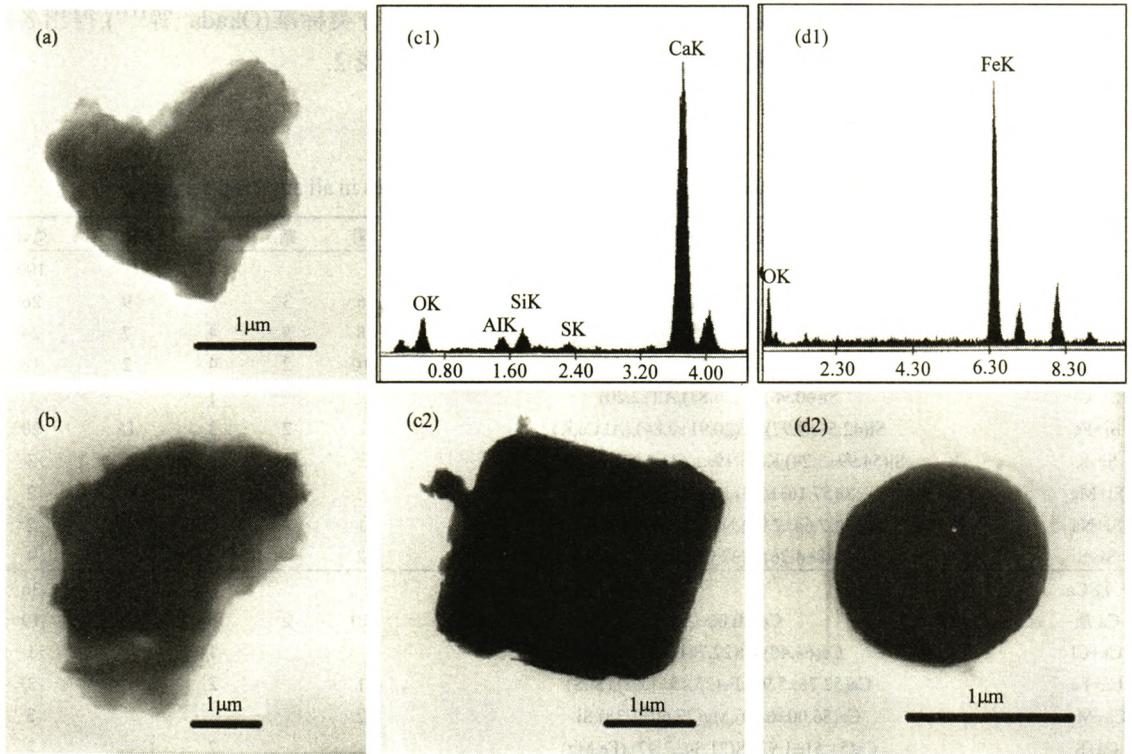


图3 北京市大气中矿物颗粒的形貌及能谱

Fig.3 Morphologies and EDX patterns of the mineral particles in the atmosphere of Beijing

(a) (b) 硅铝酸盐颗粒;(c1)、(c2)Ca 质颗粒;(d1)、(d2)氧化铁颗粒

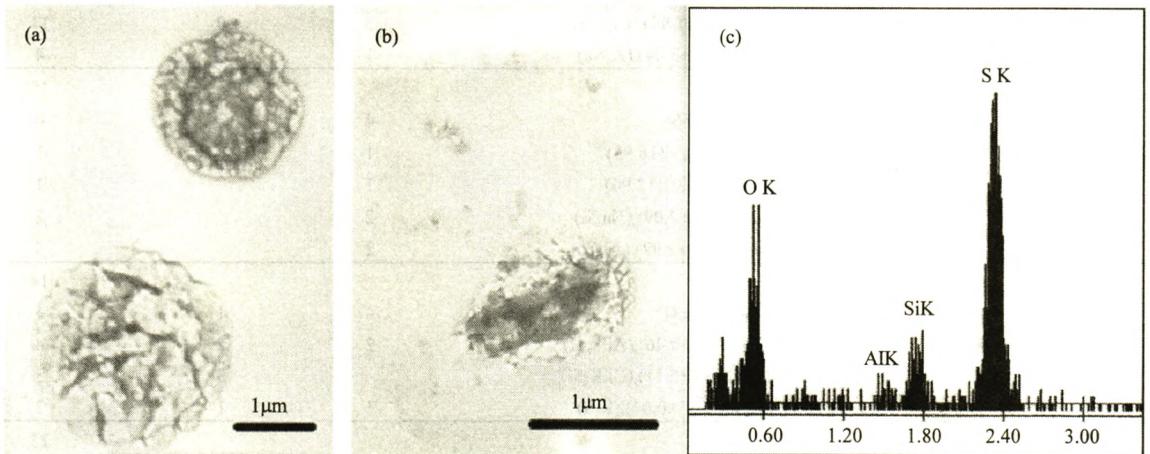


图4 北京市大气中硫酸盐颗粒的形貌和能谱

Fig.4 Morphologies and EDX pattern of the sulfate particles in the atmosphere of Beijing

(a) (b) 硫酸盐颗粒;(c)为(b)图中硫酸盐颗粒的能谱

3 单颗粒的元素组成及硫化特征

3.1 矿物颗粒类型

对本次采样中的 5 个样品和加入的 2010 年

3 月 20~22 日沙尘暴天气期间的 3 个样品与 2010 年 11 月 18 日雾天的 1 个样品,总计 9 个样品共 217 个样点进行了透射电镜分析,样品信息及天气情况如表 1.结果显示,样品中颗粒物的化学成

分主要包括 O、Si、Na、Mg、Ca、Fe、Al、S、第一的元素为分类标准(Okada 等^[17]),得出各类 Cl、K、Ti 等元素.以颗粒物除去氧后重量百分比 矿物的组成,如表 2.

表 2 矿物颗粒的分类及元素组成

Table 2 Types and elemental compositions of individual particles in all analyzed samples

类型	主要元素平均值	阴	晴	雾	沙尘	总计
富 Si						100
Si 质	Si(81.38±2.40)	6	3	8	9	26
Si+Al	Si(50.44±1.45),Al(24.12±1.77),(Ca,K,Mg,Fe)	8	5	4	7	24
Si+Ca	Si(46.13±2.51),Ca(23.31±1.32),(Al,K,Mg,S)	10	2	4	2	18
Si+Cl	Si(60.98),Cl(26.83),Al(12.20)			1		1
Si+Fe	Si(42.56±0.97),Fe(20.91±0.84),(Al,Ca,K)		2	3	15	20
Si+K	Si(54.99±3.24),K(23.19±1.61),Al(15.51±0.52)		1	1	1	3
Si+Mg	Si(57.16±6.13),Mg(30.79±5.93),S			2		2
Si+Na	Si(57.64±2.90),Na(28.15±11.32),Cl	1		1		2
Si+S	Si(42.48±4.36),S(33.07±6.17),(Al,Ca,Fe)	2		2		4
富 Ca						36
Ca 质	Ca(80.86±2.02)	10	2	5	2	19
Ca+Cl	Ca(64.40),Cl(22.76),Na(12.84)			1		1
Ca+Fe	Ca(52.78±5.96),Fe(25.15±1.62),(Si,S)	1		2		3
Ca+Mg	Ca(56.00±6.00),Mg(22.60±1.38),Si	2				2
Ca+S	Ca(51.51±1.93),S(21.34±2.97),(Fe,Mg)			2		2
Ca+Si	Ca(48.41±2.96),Si(24.44±2.64),(Fe,Mg,Al,S)	2	2	3	2	9
富 S						29
S 质	S(80.78±3.64)	2		5		7
S+Cl	S(38.39),Cl(35.04),Na(26.56)			1		1
S+K	S(48.15±7.87),K(27.22±7.14),(Mg,Na)			3		3
S+Na	S(47.25±2.23),Na(33.50±1.97),(Cl,K,Si)	5		9		14
S+Si	S(54.51±1.47),Si(39.70±3.04),(K,Na)	1		3		4
富 Fe						15
Fe 质	Fe(85.86±4.66)	4		2		6
Fe+Ca	Fe(50.85),Ca(19.22),Si(18.95)	1				1
Fe+Na	Fe(41.60),Na(15.04),Cl(12.96)	1				1
Fe+S	Fe(39.31±3.61),S(19.94±2.09),(Na,Si)	2				2
Fe+Si	Fe(41.45±2.32),Si(32.04±2.97),(Al,Ca)	2			3	5
富 Na						14
Na 质	Na(69.54±1.14)	4		1		5
Na+Cl	Na(54.06±4.11),Cl(29.97±0.46),(Al,S,Si)	2		2		4
Na+S	Na(47.722±5.91),S(26.07±5.11),(Cl,K,Si)			3		3
Na+Si	Na(31.26±1.43),Si(27.35±0.04),(K,S)	1		1		2
其他						23
K 质	K(74.43±3.25)		2	4		6
K+Cl	K(62.21),Cl(28.48),S(5.26)		1			1
Mg+Ca	Mg(43.66),Ca(34.23),Al(22.11)			1		1
Mg+Si	Mg(39.58±1.01),Si(28.77±3.39),Ca(18.27±3.76)	2				2
Cl 质	Cl(68.83),Na(31.17)	1				1
Cl+Mg	Cl(32.65),Mg(15.96),Si			1		1
Cl+Na	Cl(49.16±2.84),Na(29.41±2.61),S(17.74±3.12)	4		4		8
Al 质	Al(80.21±9.10)	1		1		2
Al+S	Al(34.29),S(19.62),Ca(19.61)			1		1
总计		75	20	81	41	217

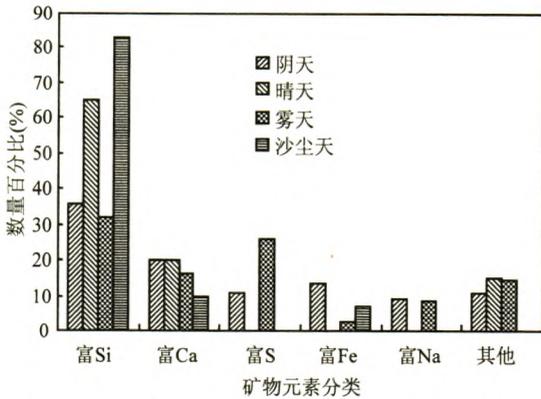


图 5 不同天气条件下矿物颗粒的类型及其数量百分比
Fig.5 Histogram showing types and number percentages of individual mineral particles under different meteorological conditions

分别计算得出不同天气条件下各类矿物颗粒的数量比例,如图 5.由图 5 可知,不同的天气条件对大气中颗粒物的反应和传播有较大的影响.在不同天气条件下,“富 Si”矿物颗粒的含量始终较高,在晴天和沙尘天气条件下比例更大,占到绝大多数.其中沙尘天气下,“富 Si”矿物颗粒占样品

颗粒总数的 83%,而晴天占 65%,阴天和雾天分别占 36%和 32%.由此可得,在沙尘暴期间,由于大量沙尘颗粒输入大气气溶胶中,PM₁₀中含 Si 矿物颗粒增加明显,大气中的富 Si 类矿物颗粒显得更加活跃.而阴天和雾天由于颗粒物的凝结和沉降作用以及相对湿度的增加对这种作用的加剧,使富 Si 颗粒比例较之晴天和沙尘天气较低.

“富 Ca”矿物颗粒在各种天气条件下所占比例并无太大的区别.“富 S”颗粒所占比例差异很大,仅在阴天和雾天发现了大量的“富 S”颗粒,其中雾天“富 S”颗粒占所采样品的 26%,阴天占 10.7%.说明在阴天和雾天天气条件下,由于空气中相对湿度增加,更易发生二次大气化学反应.

3.2 矿物颗粒的硫化特征

城市大气中矿物颗粒表面的硫化现象表明了硫元素的富集和人为污染的严重.矿物颗粒中 S 元素的变化与大气中的硫氧化物之间有着密切的关系,并直接反映在颗粒中硫酸盐成分的变化上^[18-19],研究大气颗粒物的酸化成盐作用对于揭示颗粒物的环境效应和健康影响具有重要的意义.

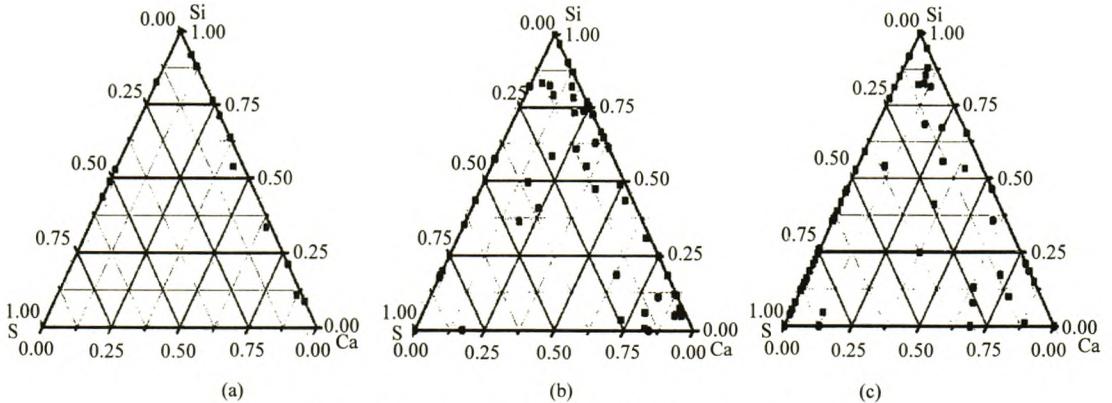


图 6 北京市不同天气条件下 Ca-Si-S 三角图

Fig.6 Triangles showing the Ca-Si-S relative percentages of individual mineral particles under different meteorological conditions
(a)晴天;(b)阴天;(c)雾天

沙尘天气没有发现含 S 颗粒,根据晴天、阴天和雾天的单颗粒能谱数据统计结果画出各个天气条件下的 Ca-Si-S 三角图(图 6),阴天和雾天相对晴天 S 含量偏多.雾天和阴天相比,阴天的 Si-Ca 质偏多,易于生成二次矿物硫酸钙等.雾天

的 S 含量相对较多,说明雾天最容易发生二次大气化学反应,吸附并固定空气中的硫氧化物,从而生成大量的硫酸盐颗粒.

雾天由于处于静风,相对湿度接近或超过饱和状态,人为排放的 SO₂ 等硫氧化物不会被远距

离传送,在排放源不远处就可能会发生一系列的大气化学转化反应生成硫酸盐.雾天中大部分颗粒表面特性被硫酸盐改变,地壳源的颗粒表面性质发生变化后,吸湿性较大的颗粒易吸附有毒有害元素,从而增加了这些颗粒对人体呼吸系统的危害性^[20].北京市雾天样品“富 Ca”颗粒中 54% 的颗粒含有 Ca(51.51±1.93)和 S(21.34±2.97),说明雾天绝大部分富集 S 的颗粒物中也富集 Ca,同时也有不少 S+Na,S+Si,S+Fe 等矿物颗粒,进而说明了北京市大气中这些含 Ca、Na、Si、Fe 的碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用.

4 结论

4.1 采样区的大气颗粒物主要为矿物颗粒、硫酸盐颗粒、飞灰和烟尘集合体等,各种天气条件下颗粒类型没有明显差别.对样品中矿物颗粒按元素富集情况进行分类,可以分为“富 Si”(46%)、“富 Ca”(17%)、“富 S”(13%)、“富 Fe”(7%)、“富 Na”(6%)和其他颗粒(11%)几大类.矿物颗粒中 Si 质、硅酸盐颗粒普遍含量较高,而晴天和沙尘天更为明显;在阴天和雾天,硫酸盐颗粒较多,而在晴天和沙尘天气则很少发现.

4.2 含 S 类矿物颗粒的含量差异很大,其中阴天占 16%,雾天占 36%,晴天和雾天基本没有,雾天颗粒物表面的硫化现象相当严重.一般来说,雾天和阴天的湿度都较大,在一定的 SO₂ 浓度下,大气颗粒物的硫化现象与大气湿度有直接关系,大气湿度越大,颗粒物的硫化现象越明显.在雾天中含硫量较高的颗粒中,绝大部分同时含有 Ca、Na、Si、Fe 等元素,说明了大气中含 Ca、Na、Si、Fe 的碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用.

参考文献:

- [1] 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 [M]. 北京:气象出版社,2006.
- [2] Lu S, Shao L, Wu M, et al. Mineralogical characterization of airborne individual particles in Beijing PM₁₀ [J]. *Journal of Environment Sciences*, 2006,18(1):90-95.
- [3] 王琳琳,王淑兰,王新锋,等.北京市 2009 年 8 月大气颗粒物污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(4):553-560.
- [4] Christoforou C S, Salmon L G, Hannigan M P, et al. Trends in fine particle concentration and chemical composition in southern California [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2000,50:43-45.
- [5] 边归国.影响人类健康的可呼吸性和可吸入颗粒物的研究近况 [J]. *福建环境*, 2003,20(3):43-45.
- [6] 吴国平,胡伟,滕恩江,等.室外空气污染对成人呼吸系统健康的影响 [J]. *中国环境监测*, 2001,17:33-38.
- [7] 侯青,安兴琴,王自发,等.2002-2009 年兰州 PM₁₀ 人体健康经济损失评估 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(8):1398-1402.
- [8] Costa D L. Particulate matter and cardiopulmonary health: A perspective [J]. *Inhalation Toxicol.*, 2000,12:35-44.
- [9] Zanobettia Schwartz, Gold D. Arethere sensitive subgroups for the effects of air borne particles [J]. *Environ. Health, Perspect.*, 2000,108(9):841-845.
- [10] 杨复沫,马永亮,贺克斌.细微大气颗粒物 PM_{2.5} 及其研究概况 [J]. *世界环境*, 2000,(4):32-34.
- [11] 杨书申,邵龙义,李金娟,等.透射电镜在气溶胶单颗粒分析中的应用研究 [J]. *辽宁工程技术大学学报*, 2005,24(4):607-610.
- [12] 杨书申,邵龙义.大气细颗粒物的透射电子显微镜研究 [J]. *环境科学学报*, 2007,27(2):185-189.
- [13] 李卫军,邵龙义,余华,等.内陆输送过程中沙尘单颗粒类型及其非均相反应 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(3):193-197.
- [14] Li J, Anderson J, Buseck P. TEM study of aerosol particles from clean and polluted marine boundary layers over the North Atlantic [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003,108(D6):4189.
- [15] 邵龙义,时宗波.北京西北城区与清洁对照点夏季大气 PM₁₀ 的微观特征及粒度分布 [J]. *环境科学*, 2003,24(5):11-16.
- [16] 李金香,董树屏,虞统,等.北京夏季典型天气 TSP 组成和来源对比 [J]. *环境科学研究*, 2007,20(6):87-93.
- [17] Okada K, Qin Y, Kai K. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China [J]. *Atmospheric Research*, 2005,73:45267.
- [18] Hodzica A, Bessagnet B, Vautarda R. A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles [J]. *Atmos. Environ.*, 2006,40:4158-4171.
- [19] Sinya S, Manabu S, Tsutomu T, et al. Spatial distribution and source identification of wet deposition at remote EANET sites in Japan [J]. *Atmos. Environ.*, 2007,41:9386-9396.
- [20] Shao L Y, Shi Z B, Jones T P, et al. Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay [J]. *Science of the Total Environment*, 2006,367(1):261-272.

作者简介:李泽熙(1988-),男,湖南常德人,中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院硕士研究生,研究方向为环境科学.