

近地面大气颗粒物粒度与粒形特征

王赞红

(河北师范大学资源与环境科学学院,石家庄 050016)

摘要:选择大气颗粒物污染代表性城市石家庄市,利用挂片法采集采暖期与非采暖期大气颗粒物样品,在 CIS-50 粒度粒形仪上进行视频通道测试,并利用扫描电镜对颗粒表面形态进行观察,得出颗粒物粒度分布、粒形参数及形貌特征。结果显示,大气颗粒物粒度分布为连续多峰曲线形态,粒径范围为 $0.8 \sim 120 \mu\text{m}$,集中于 $10 \mu\text{m}$ 以下,粒度均值变化为 $4.0860 \sim 7.6227 \mu\text{m}$,标准差随粒度均值增大而增大;粒形参数中形状因子均值变化为 $0.7183 \sim 0.8993$,分维度均值变化为 $1.0411 \sim 1.0720$ 。上述数据均呈现在非采暖期间小于采暖期间的特征。扫描电镜观察表明大气颗粒物多为表面粗糙的块状形貌,粒度较大;团聚状况之,并呈粗、细 2 种团聚形态;球体颗粒粒度最小。分析认为,石家庄市近地面大气颗粒物粒度粒形变化受地面排放影响强烈,采暖期新增颗粒物粒度为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$,粒形为近圆形及圆形,呈聚合体形态; PM_5 数量比与近方形及正方形颗粒数量比呈较好正相关, r 为 0.9458 ,与近圆形及圆形颗粒数量比呈负相关, r 为 -0.9726 , PM_5 在大气颗粒物粒度粒形变化中可能有重要影响。

关键词: 大气颗粒物; 粒度分布; 粒形; 近地面

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1935-06

Size Distribution and Shape Characteristics of Subaerial Airborne Particles

WANG Zan-hong

(College of Resource and Environment Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: This research sampled airborne particles in the typical air polluted city of Shijiazhuang to measure the particle size and shape by the instrument of the CIS-50 and the scan electronic microscope in the non-heating period and heating period. The results show that the subaerial airborne particle size distribution mode is coarse with the size range of $0.8 \sim 120 \mu\text{m}$, mostly under $10 \mu\text{m}$, and the semi-square & square like particle shape is dominant, the sphere like lesser, the acute-angle and lathy like sparse. There exist particle size and shape difference in the non-heating period and heating period influenced greatly by the ground emission. When in the heating period, the particle size average value increases by 53.2% principally in the size range of $5 \sim 8 \mu\text{m}$, and $10 \sim 30 \mu\text{m}$ secondly. Meanwhile, the number of particles with semi-square & square like shape increases obviously. These semi-square particles are agglomerate of finer spheres derived from combustion in the SEM images. The relationship between particle size and shape is demonstrated by that the percentage of PM_5 and the one of the semi-square & square like particles are positively correlative with the r of 0.9458; the one of the semi-square & square like particles negatively correlative with the r of -0.9726 respectively.

Key words: airborne particle; particle size distribution; particle shape; subaerial

粒度与粒形是大气颗粒物的重要表征^[1,2],在颗粒物形成与多相反应^[3]、健康效应^[4]、光辐射效应^[5,6]、气候效应^[7]、清除机制^[8]等方面都有关键作用,相关研究^[9~18]已对此获得一定成果,但总体上对大气颗粒物粒度和粒形的认识仍需进一步深化^[19]。目前存在的问题是,近地面环境大气颗粒物粒度和粒形特征与地面源影响的关系尚不清晰,粒度和粒形相关性研究不够。因此,本研究将着重讨论近地面大气颗粒物的粒度分布和粒形特征,分析不同环境条件下的粒度变化及相应粒形特征,深化对大气颗粒物形态的认识。

1 材料与方法

1.1 样品采集

利用自然气流撞击作用直接获取大气悬浮颗粒

物样品(挂片法):取洁净载玻片,双面均匀涂上薄层凡士林,竖立垂直悬挂,使载玻片能随湍流气流自由转动,悬浮颗粒物即可被粘附,如此获得 1 个挂片样品。通过预先对不同放置时间挂片上颗粒物分布浓度的镜下观察(即 6、12、24、36、48 h),发现放置 24 h 后挂片上粘附颗粒物浓度较适宜,故挂片捕获颗粒物样品时间周期设为 24 h。

选择大气颗粒物污染严重的代表城市石家庄市为采样地区,该市是 2003 年国家环保局公布的空气污染城市黑名单中唯一的省会城市。取样时间为秋冬季节,选择非采暖期向采暖期的转换时段,可比较

收稿日期: 2007-02-08; 修订日期: 2007-03-16

基金项目: 河北省自然科学基金项目(D200500176); 河北省科学技术研究与发展项目(052035178D-6)

作者简介: 王赞红(1967~),女,博士,主要研究方向为大气颗粒物与环境变迁, E-mail: wangzanhong@163.com

不同地面排放状况下近地面大气颗粒物粒度粒形的变化.取样点设在该市河北师范大学校园内宿舍楼顶平台,楼顶高度 25 m,挂片放在距平台地表 1.5 m 高度.取样点周围无高大建筑及明显大气污染源.2006 年 10-28 ~ 10-29(N_2)、11-02 ~ 11-03(N_1)、11-05 ~ 11-06(N_3)采集非采暖期样品,11-28 ~ 11-29(H_1)、12-05 ~ 12-06(H_3)、12-10 ~ 12-11(H_2)采集采暖期样品.字母下标数字按样品粒度均值大小排列(表 1).所有样品均在连续几日晴朗、微风条件下进行,保证样品的区域代表性.同时粘贴碳胶膜于另一载玻片上,与上述挂片同步采集扫描电镜用颗粒样品,以获得颗粒表面图像.

1.2 仪器与测试

选择荷兰产粒度粒形仪(CIS-50 型)进行测试,该仪器设置激光和视频 2 个测试通道,激光通道可以快速测试样品粒度分布,视频通道可同时测得粒度分布谱和粒形参数.为使数据结果一致,本研究统一采用视频通道测试.所用视频透镜为 CW, 测试粒径范围 $< 150 \mu\text{m}$, 配置 ACM-110 显微载玻片测量池, 像素分辨率为 $0.7 \mu\text{m}$, 每个样品测量颗粒物计

数不小于 5 000 个.所有挂片样品取回后即放入测量池进行粒度粒形分析.

颗粒物图像分析利用日立 S-570 型扫描电镜,分辨率 3.5 nm, 放大倍数 10 ~ 20 万倍, 配备美国产 EDAX pv9900 型 X 射线能谱仪, 进行 Na(11) ~ U(99) 微区元素分析. 测试时取碳胶膜中部 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 大小, 粘于铜合金桩上, 喷金后进行电镜观察分析.

2 结果与分析

2.1 粒度分布

所有样品粒度分布结果见图 1, 图 1 中横坐标为等效面积直径, 纵坐标为相应粒径范围内颗粒数量百分比.粒度统计参数列于表 1 中.

图 1 可见石家庄市秋冬季大气颗粒物粒度分布呈连续多峰曲线形态, 粒径范围为 $0.8 \sim 120 \mu\text{m}$, 主体在 $10 \mu\text{m}$ 以下, 集中于 $3 \sim 7 \mu\text{m}$. 表 1 显示其大气颗粒物以悬浮 PM_{10} ($< 10 \mu\text{m}$ 的颗粒物, 下同)为主, 随着粒度均值增大, 标准差增大, PM_{10} 等细颗粒数量比减小.

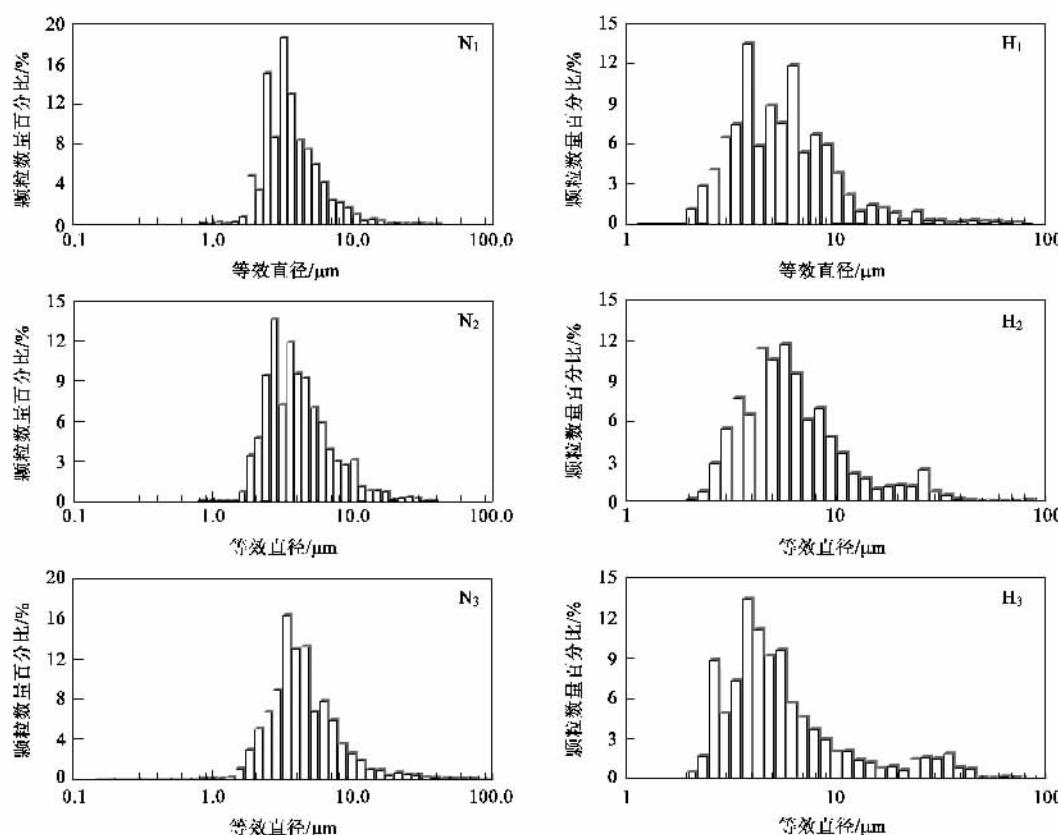


图 1 石家庄市非采暖期与采暖期大气颗粒物粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of airborne particulate in the non-heating and heating-period of Shijiazhuang

表 1 石家庄市大气颗粒物粒度参数

Table 1 Particle size parameters of airborne particulate in the non-heating and heating periods of Shijiazhuang

时间	样品编号	粒度均值/ μm	标准差(std)/ μm	众数粒径范围(μm)/颗粒数(%)	< 10 μm 颗粒数/%	< 5 μm 颗粒数/%	< 2 μm 颗粒数/%
非采暖期	11-02 ~ 11-03	N ₁	4.086 0	2 ~ 3/30.25	97.25	79.81	5.48
	10-28 ~ 10-29	N ₂	4.761 5	2 ~ 3/27.98	93.38	70.42	4.96
	11-05 ~ 11-06	N ₃	5.322 0	3 ~ 4/24.60	92.61	66.67	3.28
采暖期	11-28 ~ 11-29	H ₁	6.719 1	3 ~ 4/21.41	88.09	47.54	0.21
	12-10 ~ 12-11	H ₂	7.469 7	3 ~ 4/18.09	83.70	37.31	0.024
	12-05 ~ 12-06	H ₃	7.622 7	4 ~ 5/21.84	84.28	56.12	0.097
平均值		5.996 8	5.110 7	—	89.89	59.65	2.34

2.2 粒形参数

描述颗粒形态的参数很多,本研究选取形状因子(shape factor)和分维度(fractal dimension)这2个目前较常用的粒形参数^[20,21]进行讨论,它们反映颗粒的二维形态,由粒度粒形仪的自动程序计算得出。其中形状因子(shape factor, S_F)表示颗粒物几何形状, $S_F = 4\pi A/P^2$ (A 为颗粒物面积, P 为颗粒物周

长),形状因子与颗粒物几何图形的对应见图2. 分维度(fractal dimension, D_F)表示颗粒外形破碎程度, $D_F = 1 - \lg P_{(\lambda)} / \lg \lambda b$ (λ 为步长, $P_{(\lambda)}$ 为按步长 λ 得出的周长, b 为常数), $D_F = 1$ 表示颗粒物外形规则、边界光滑, D_F 越大颗粒越不规则、越粗糙. 6个样品的粒形参数列于表2.

表2和图2可见,石家庄市秋冬季大气颗粒物

表 2 石家庄市大气颗粒物粒形参数

Table 2 Parameters of particle shape of airborne particulate in the non-heating and heating period of Shijiazhuang

时间	样品编号	形状因子		分维度		
		均值	频数最大值/颗粒数(%)	均值	频数最大值/颗粒数(%)	
非采暖期	11-02 ~ 11-03	N ₁	0.73 3	0.80 ~ 0.81/7.12	1.041 1	1.00 ~ 1.01/88.28
	10-28 ~ 10-29	N ₂	0.718 3	0.80 ~ 0.81/5.69	1.057 5	1.00 ~ 1.01/82.33
	11-05 ~ 11-06	N ₃	0.808 6	0.80 ~ 0.81/6.70	1.042 3	1.00 ~ 1.01/84.97
采暖期	11-28 ~ 11-29	H ₁	0.893 6	0.99 ~ 1.00/8.68	1.063 0	1.00 ~ 1.01/75.92
	12-10 ~ 12-11	H ₂	0.899 3	0.99 ~ 1.00/8.97	1.072 0	1.00 ~ 1.01/71.36
	12-05 ~ 12-06	H ₃	0.870 1	0.99 ~ 1.00/9.71	1.056 4	1.00 ~ 1.01/76.65
平均值		0.820 9	—	1.055 4	—	

形状						
	(不透明)	(透明)				
形状因子	1	<0.1	0.785	0.604	0.436	0.160

图 2 粒形参数与实际颗粒形态的对应

Fig.2 Parameters of particle shape and corresponding real shape outline

形状因子 S_F 均值很接近方形颗粒参数值, 频数最大的 S_F 值大于其均值, 80% 的颗粒 S_F 值 > 0.5 , 表明颗粒总体形态趋向于块状, 而尖锐棱角及长方形、长条形的颗粒稀少, 所有样品中均没有全透明颗粒物. 随着颗粒物粒度增大, 颗粒形状因子和分维度参数都增大. 颗粒物分维度 D_F 基本上在 1.60 以下, 集中于 1.00 ~ 1.05, 说明粒形总体上较为规则, 不规则形态颗粒较少.

2.3 扫描电镜观察结果

结果显示块状颗粒[图3(a)]最为常见,大小多为 5 ~ 12 μm , 含 Si、Al、Ca、Mg、Fe、K 等元素, 表面粗糙; 团聚状颗粒物[图3(b)]次之, 大小变化 4 ~ 20 μm , 从图像上看是由 1 ~ 2 μm 小颗粒聚合而成, 所含元素成分与块状颗粒相似; 另一类团聚状颗粒物由更细小(500 nm 左右)粒子组合而成的絮状物[图3(c)], X 射线能谱计数很低, 未测出金属元素成分(Na 以

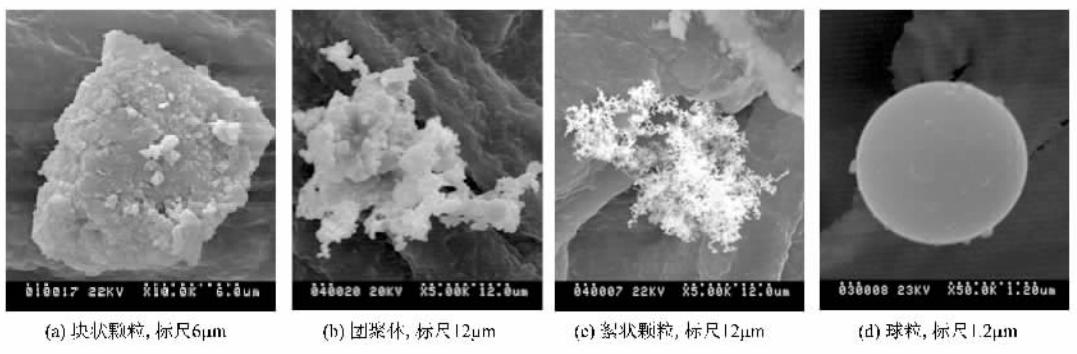


图3 石家庄市秋冬季大气颗粒物扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of airborne particles in Shijiazhuang

后);球形颗粒在采暖期样品中尤其常见[图3(d)],大小多在 $2\sim6\mu\text{m}$ 之间,以Si、Al、Fe元素为主.

3 讨论

图1、图3、表1、表2都表明,石家庄市秋冬季大气颗粒物在近地面环境中粒度分布以粗模态为主,甚至出现了 $100\mu\text{m}$ 以上的大颗粒,这与对流层高层气溶胶的细粒模态粒子尺度特征^[22]不同.受测试仪器指标限制,本结果未能全面显示 $<1\mu\text{m}$ 的颗粒情况,但在其他粒径尺度上仍可清晰展现非采暖期与采暖期地面源变化对大气颗粒物的影响,本研究着重讨论 $>1\mu\text{m}$ 大气颗粒物的粒度粒形特征.

3.1 粒度特征

与非采暖期相比,采暖期大气颗粒物粒度增大、粒度标准差偏大、 PM_{10} 等细小粒子比例减小.其中,样品粒度均值与标准差之间变化趋势一致,二者相关系数 r 可达 $0.9336 (>r_{0.01}=0.9172)$.粒径标准差std表示颗粒大小的离散程度,std越大表明颗粒分选越差.通常同类来源颗粒物尺度较一致,粒径标准差较小;而std增大,则可作为颗粒物来源变化的指征.石家庄市秋冬季大气状况稳定,外来气团活动少,颗粒物来源主要为本地排放,即燃煤排放、工业排放、机动车排放和表土积尘吹扬.本次取样期间,工业生产和交通状况基本上可视为相似,地面颗粒物源的变化主要为采暖期燃烧排放加剧,以及季节性植被减少引发的裸土积尘吹扬量增多.根据2003~2005年环境监测数据,该市秋冬季 PM_{10} 浓度均值在非采暖期(统计每年10-01~11-14)为 $0.093\text{ mg}/\text{m}^3$,采暖期(统计每年11-15~12-31)为 $0.126\text{ mg}/\text{m}^3$,采暖期空气颗粒物浓度增加了35.5%.本研究中,大气颗粒物粒度均值采暖期比非采暖期增大了53.2%,粒度标准差增大了89%,可以说明燃煤

排放量和表土积尘吹扬量变化的结果.所增加的颗粒物粒径范围主要在 $5\sim8\mu\text{m}$,其次在 $10\sim30\mu\text{m}$ 之间.通常燃煤产生烟尘颗粒物粒度多在 $2\sim10\mu\text{m}$ ^[23],表土积尘产生的矿物气溶胶颗粒粒度则更粗大.因此石家庄市秋冬季采暖期大气颗粒物粒度增大首先受燃煤排放影响,其次为裸土积尘吹扬的影响.

3.2 粒形特征

大气颗粒物形状因子 S_F 在采暖期比非采暖期更接近于1,颗粒形态更趋向磨圆化.在此参照图2标准将颗粒物形态分成5类: S_F 值在 $0.90\sim1.00$ 之间的为近圆形及圆形, $0.70\sim0.90$ 之间的为近方形及正方形, $0.50\sim0.70$ 之间的为锐角形及三角形, $0.30\sim0.50$ 之间的为狭长形及长方形,小于0.3的则为线形,统计样品中这5类形状颗粒数量百分含量组成见图4,图4可见非采暖期样品以近方形及正方形颗粒为主,采暖期样品中近圆形和圆形颗粒数量有大幅度提高.

结合粒度特征推断采暖期新增的颗粒物主要为 $5\sim8\mu\text{m}$ 的近圆形和圆形颗粒物.测试结果显示, $S_F=1$ 的真正圆形颗粒物很少,多数为近圆形颗粒,而这种近圆形颗粒应是颗粒团聚形态的反映,如图3(b)和3(c).从分维度变化看,采暖期 D_F 均值虽然仍以 $1.00\sim1.01$ 之间主,但总体上比采暖期偏高,并在 $1.20\sim1.25$ 处增高最明显.本研究分维度增高说明总样中有不规则或边缘破碎形态颗粒物加入.图像分析(图3)表明这种不规则或破碎外形颗粒呈团聚态,其中较粗团聚体[图3(b)]源于煤的不完全燃烧^[25],较细絮状体源于油类燃烧^[26],这类团聚应发生在排放过程中或排出口附近,随着源强增大,团聚颗粒在大气环境中更为密集,造成总样中粒形分维度值增高.

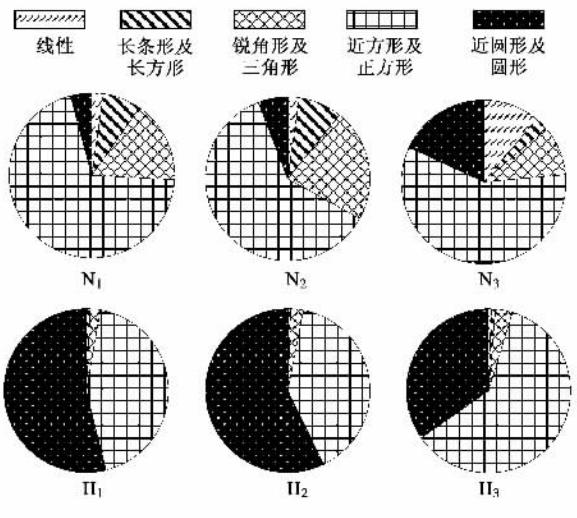


图4 石家庄市非采暖期与采暖期大气颗粒物各形态颗粒数组成

Fig.4 Percentage of the 5 sorts of particle shape in

Shijiazhuang in the non-heating and heating period

3.3 粒度与粒形的相关关系

从非采暖期进入采暖期,石家庄市大气颗粒物粒度逐渐加大,近圆形及圆形颗粒物数量增多,其中大气颗粒物PM₅数量比与粒形变化的关系最为密切:PM₅颗粒数量百分比与近方形及正方形颗粒数量百分比之间呈较好正相关, $r = 0.9458$,与近圆形及圆形颗粒物数量百分比呈较好负相关, $r = -0.9726$ (图5),皆在置信度0.01上显著。说明发生团聚的颗粒粒度多在5 μm以上,团聚过程使颗粒粒度增大。这种相关性的内在机制尚需进一步探讨,但可以认为PM₅数量比对颗粒团聚而引起粒形变化过程中有重要影响。

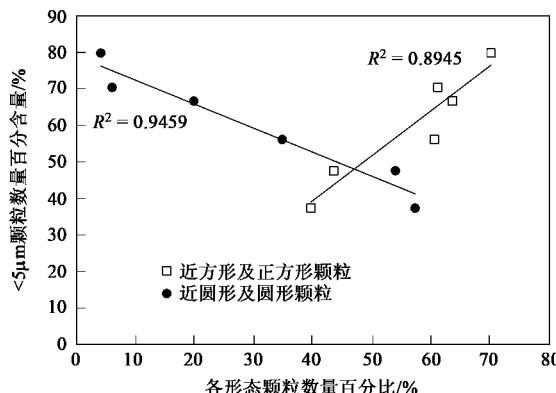


图5 石家庄市大气颗粒物PM₅数量比与近方形及正方形颗粒、近圆形及圆形颗粒数量比的相关性

Fig.5 Correlation of airborne PM₅ and the particles of semi-square & square and semi-sphere & sphere

4 结论

石家庄市秋冬季近地面大气颗粒物粒度分布呈连续多峰曲线形态,以粗模态为主,粒径范围0.8~120 μm,主体在10 μm以下,集中于3~7 μm;颗粒以方块形为主。受地面排放影响强烈,大气颗粒物粒度与粒形特征在由非采暖期进入采暖期后发生较大改变,随着大气颗粒物浓度增加,粒度均值增大,新增颗粒物主要为5~8 μm的近圆形及圆形颗粒物,近圆形颗粒物多为团聚体,粒度粒形变化都反映燃煤等地源的影响。相关性分析表明,PM₅数量比与近方形及正方形颗粒数量比呈正相关, r 为0.9458;与近圆形及圆形颗粒数量比呈负相关, r 为-0.9726,PM₅在粒度粒形转变过程中可能有重要影响,对这类颗粒物的大气行为需做进一步探讨。

参考文献:

- [1] Dye A L, Rhead M M, Trier C J. The quantitative morphology of roadside and background urban aerosol in Plymouth, UK [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 3139~3148.
- [2] Pakkanena T A, Kerminen V M, Loukkola K, et al. Size distribution of mass chemical components in street-level and rooftop PM₁ particles in Helsinki [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1673~1690.
- [3] Pandey S K, Tripathi B D, Mishra V K, et al. Size fractionated speciation of nitrate and sulfate aerosols in a sub-tropical industrial environment [J]. Chemosphere, 2006, 63: 49~57.
- [4] Salma I, Balázsády I, Winkler-Heil R, et al. Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system [J]. Aerosol Science, 2002, 33: 119~132.
- [5] Penttil A, Lumme K. The effect of particle shape on scattering-a study with a collection of axisymmetric particles and sphere clusters [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2004, 89: 303~310.
- [6] Boylan J W, Russell A G. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(26): 4946~4959.
- [7] Begum Z N. Modeling of chemical tracer transport in the atmospheric environment and its impact on the global climate [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2005, 95(3): 423~427.
- [8] Tasdemir Y, Odabasi M, Vardar N, et al. Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(16): 2447~2456.
- [9] Horvath H, Kasahara M, Pesava P. The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location [J]. Journal of Aerosol Science, 1996, 27(3): 417~435.

- [10] Goforth M R, Christoforou C S. Particle size distribution and atmospheric metals measurements in a rural area in the South Eastern USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **356**: 217~227.
- [11] Friedlander S K, Xiong C. Measurements of fractal-like atmospheric particles[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2000, **31**(Suppl.1): 226~227.
- [12] Manzello S L, Choi M Y. Morphology of soot collected in microgravity droplet flames[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, **45**: 1109~1116.
- [13] Brasil A M, Farias T L, Carvalho M G, et al. Numerical characterization of the morphology of aggregated particles [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2001, **32**: 489~508.
- [14] 汪安璞, 杨淑兰. 北京大气颗粒物的粒度分布[J]. 环境科学, 1986, **7**(2): 5~11.
- [15] 张仁健, 王明星, 戴淑玲, 等. 北京地区气溶胶粒度谱分布初步研究[J]. 气候与环境研究, 2000, **5**(1): 85~89.
- [16] 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.
- [17] 杨书申, 邵龙义, 李卫军, 等. 上海市冬季可吸入颗粒物微观形貌和粒度分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 20~25.
- [18] 段菁春, 毕新惠, 谭吉华, 等. 广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布[J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 624~630.
- [19] McMurry P H. A review of atmospheric aerosol measurements[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 1959~1999.
- [20] Kaegi R. Chemical and morphological analysis of airborne particles at a tunnel construction site[J]. *Aerosol Science*, 2004, **35**: 621~632.
- [21] Kaye B H. Applied fractal geometry and powder technology[J]. *Chaos, Solitons & Fractals*, 1995, **6**: 245~253.
- [22] Schneider J, Hings S S, Hock H, et al. Aircraft-based operation of an aerosol mass spectrometer: measurements of tropospheric aerosol composition[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2006, **37**: 839~857.
- [23] Shi Z, Shao L, Jones T P, et al. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, satellite city and a clean air area in Beijing, 2001[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(29): 4097~4108.
- [24] Tamaura S, Sato T, Ota Y, et al. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the eastern Asian continent to Kanazawa, Japan with Asian dust[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**: 2580~2593.
- [25] Ramesh A, Koziski J A. Analysis of surface topography of ash particles obtained from sludge combustion using taping-mode AFM [J]. *Applied Surface Science*, 1999, **152**: 185~192.
- [26] Colbeck I, Atkinson B, Joher Y. The morphology and optical properties of soot produced by different fuels[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1997, **28**(5): 751~723.