

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

邵龙义, 时宗波(中国矿业大学北京校区资源与地球科学系, 北京 100083)

摘要:应用高分辨率场发射扫描电镜(FESEM)和图像分析技术研究了北京西北城区和清洁对照点非取暖期(2001年夏季)大气单个颗粒物的形貌特征以及 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的数量-粒度和体积-粒度分布. 研究表明, 烟尘集合体在 2 个采样点都普遍存在, 具有区域性污染的特征; 不规则状矿物颗粒物多见于市区 PM_{10} 样品中, 而长条状石膏颗粒多出现在清洁对照点颗粒物样品中; 在清洁对照点还观察到了生物质颗粒. PM_{10} 的数量-粒度分布呈双峰分布, 主峰为 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$, 次峰为在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$. 但 PM_{10} 的体积-粒度分布呈单峰分布, 在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 粒度范围内. 综合分析得出, 虽然粗颗粒, 主要是矿物颗粒, 在数量上对 PM_{10} 贡献很小, 但是对总体积, 因此对总质量的贡献可能很大. 但在 $PM_{2.5}$ 中, 烟尘集合体在数量和体积上均占优势.

关键词:可吸入颗粒物; 图像分析; 扫描电镜(SEM); 单颗粒分析; 粒度分布

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-06-0011

Microscopic Characteristics and Size Distribution of Summer PM_{10} in the Air of a Northwestern Urban Site and a Clean Air Site in Beijing

Shao Longyi, Shi Zongbo (Department of Resources and Earth Sciences, China University of Mining & Technology, Beijing 100083)

Abstract: Microscopic characteristics and size distribution of individual particles in the summer (2001) PM_{10} collected at a northwestern urban site and a clean air site in Beijing have been investigated using high resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and image analysis technologies. The soot aggregates were observed at both sampling sites, showing a characteristic regional pollution. The irregular mineral particles existed commonly at the urban site but were rarely seen at the clean air site. The elongated gypsums and biological particles were observed only at the clean air site. PM_{10} displayed a bimodal number-size distribution, with a higher peak in $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ range and a lower peak in $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ range. In contrast, volume-size distribution of PM_{10} exhibited a unimodal pattern with the peak in $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ range. The coarse particles, mainly minerals, had a considerable contribution to the PM_{10} mass, although they were insignificant in number. In $PM_{2.5}$, however, the soot aggregates were dominant both in number and mass.

Keywords: PM_{10} ; image analysis; Scanning Electron Microscopy (SEM); individual particle analysis; size distribution

北京市大气 PM_{10} 的污染是相当严重的^[1,2], 这对人体健康^[3,4]和能见度^[5]产生了一定的负面影响. 大气颗粒物物理化学特征是评价其健康效应和识别污染源的基础, 但是虽然许多学者对北京市大气颗粒物的总体化学特征进行了研究^[1,6-8], 单颗粒物特征^[2,9]和颗粒物粒度分布的研究还没有引起足够重视^[9-11]. 随着电镜及能谱技术被广泛地应用于单颗粒物的研究^[12-15], 图像分析技术也已经被成功地应用于大气颗粒物的研究^[14]. 图像分析技术不但可以提供不同类型颗粒物的粒度分布, 而且还可

用于评价不同来源的颗粒物的贡献. 本文在北京市西北城区和清洁对照点十三陵水库地区分别设立采样点采集了大气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品, 使用扫描电镜(SEM)和图像分析技术分析两地夏季 PM_{10} 的形貌特征和粒度分布.

1 实验

1.1 样品采集

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8002014); 国家自然科学基金项目(40275040); 教育部博士点基金项目

作者简介: 邵龙义(1964~), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染控制研究.

收稿日期: 2002-11-05; 修订日期: 2003-02-19

采样点分别设在北京西北城区中国矿业大学(北京校区)综合楼五楼顶,清洁对照点设在十三陵水库管理处某一层楼顶.两采样点同时采样,采样时间为2001年7月26日~8月7日.采样仪器为Negretti切割头(UK)以及KB-80采样泵(青岛崂山).采样滤膜使用聚碳酸酯微孔滤膜,其核孔直径为 $0.67\mu\text{m}$.流量为 $30\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时采集 PM_{10} 样品,流量为 $4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品.所有样品的采样时间均12h.采样时记录了气温、湿度、风速和风向等气象数据.选择有一定代表性的样品进行扫描电镜分析和图像分析.这些样品采样期间无降雨、强风等特殊天气条件.

1.2 样品制备和电镜观察

剪下滤膜的1/10左右,用导电胶将其粘贴在金属桩上.随后,将样品镀金并分析.图像取自XL-30场发射扫描电镜(FESEM, Philips)和JOEL-6300系列场发射扫描电镜(日本电子).文中的图像均为二次电子像.

1.3 图像分析

使用Quantimet 500 MC图像处理和分析系统(Leica, UK).分析的颗粒物主要类型为烟尘集合体、燃煤飞灰和矿物颗粒.具体步骤为:①首先导入从FESEM得到的数字图像文件;②确定比例尺;③输入第一类颗粒物的名称,本文设为“烟尘集合体”;④使用鼠标分别圈出图像上所出现的所有烟尘集合体并点击“确定”;⑤重复步骤③和④直到处理完所有类型的颗粒物;⑥点击“确定”后,系统自动将每一颗粒的等效表面积和等效球形直径(ESD)等数据按照颗粒物类型分别导入Microsoft Excel.如此循环,直到处理完10张图像.每个样品分析1000至2000个颗粒.

2 微观形貌特征

通过高分辨率的FESEM所获得图像可以清晰地显示亚微米级的颗粒,这是普通扫描电镜无法提供的.北京市西北城区和十三陵水库地区大气颗粒物主要包括烟尘集合体(图1a, b)、燃煤飞灰(图1c)、矿物颗粒(图1d, e)、生物颗粒物(图1f)等.烟尘集合体主要是燃烧源排

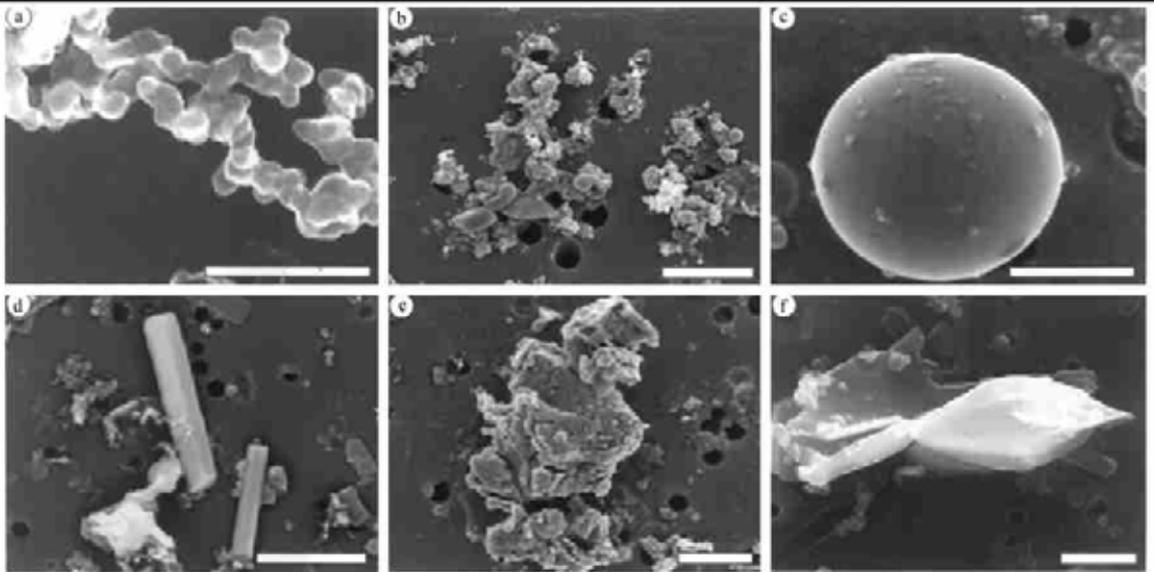


图1 北京市不同类型的大气颗粒物的显微形貌

(a. 链状烟尘集合体,比例尺 $0.5\mu\text{m}$ b.“湿的”烟尘集合体,比例尺 $2\mu\text{m}$ c.燃煤飞灰,比例尺 $1\mu\text{m}$
d.长条状石膏颗粒,比例尺 $2\mu\text{m}$ e.不规则状矿物颗粒,比例尺 $2\mu\text{m}$ f.生物物质颗粒,比例尺 $5\mu\text{m}$)

Fig.1 FESEM images of different types of airborne particles in Beijing air

(a. chain-like soot aggregates, scale bar $0.5\mu\text{m}$ b. “wet” soot aggregates, scale bar $2\mu\text{m}$ c. a smooth coal fly ash, scale bar $1\mu\text{m}$
d. elongated gypsums, scale bar $2\mu\text{m}$ e. irregular shaped mineral particles, scale bar $2\mu\text{m}$ f. a biological particle, scale bar $5\mu\text{m}$)

放,包括燃煤、汽车尾气以及生物质的燃烧等。X射线能谱(EDX)分析表明,其主要成分是碳,并常含少量 S、Al、Si 等元素。燃煤飞灰一般呈球形。EDX 分析表明其主要成分常为 Si 和 Al,并含有少量 K、Ca 等元素,有时其成分全部为 C。矿物颗粒的来源主要包括,风沙和道路扬尘,EDX 分析表明其主要类型有硅铝酸盐、石英、

白云石、方解石、石膏等;二次大气化学反应生成的矿物颗粒,最常见的是石膏;由长距离输送至北京的沙尘颗粒,其成分复杂,一般情况下由多种矿物组合而成。生物质颗粒物具有特殊的形态特征,EDX 分析揭示出其成分主要为 C,并含少量 S、K 等元素。
烟尘集合体形貌特征的时空变化较大(图

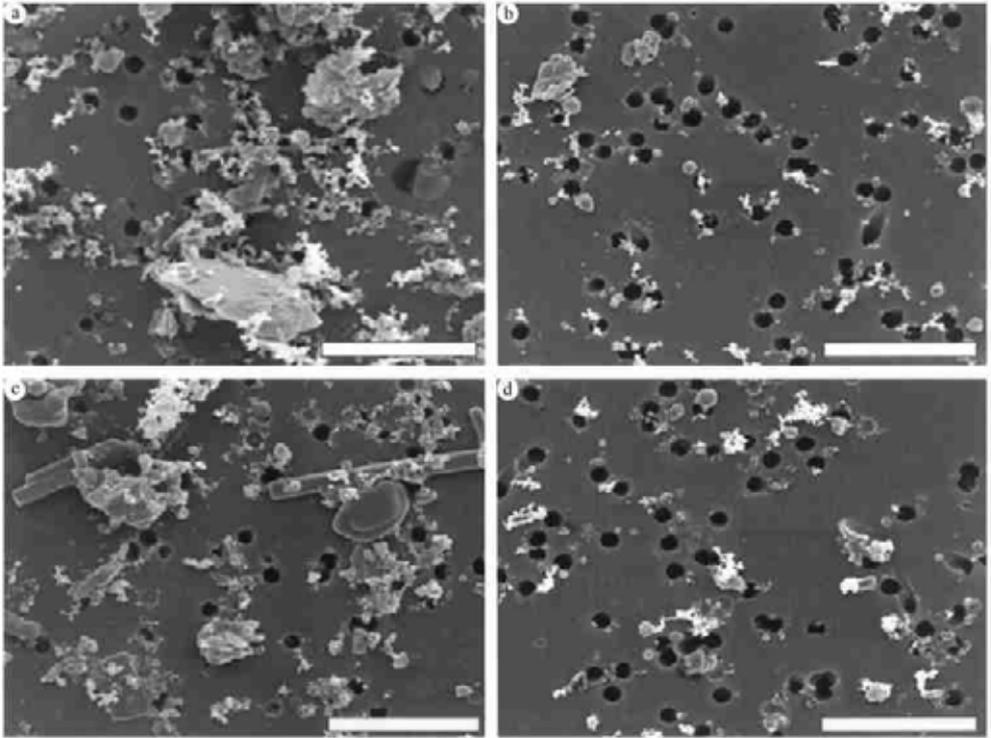


图 2 北京市环境大气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的显微图像

(a. 西北城区 PM_{10} , 多见不规则状矿物颗粒 b. 西北城区 $PM_{2.5}$, 多见细粒的烟尘集合体 c. 清洁对照点 PM_{10} , 出现长条形矿物、“湿”的烟尘集合体多见 d. 清洁对照点 $PM_{2.5}$, 主要为烟尘集合体, 偶见矿物和燃煤飞灰. 比例尺均为 $5\mu m$)

Fig. 2 FESEM images of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in ambient air of Beijing

(a. PM_{10} at the urban site, in which irregular mineral particles were commonly observed b. $PM_{2.5}$ at the urban site, mainly consisting of fine soot aggregates c. PM_{10} at the clean air site in which elongated mineral particles and “wet” soot aggregates were observed d. $PM_{2.5}$ at the clean air site, dominated by soot aggregates, with occasional mineral matter and coal fly-ash. Scale bar for all images: $5\mu m$)

2a~d),其原因可能是不同来源的烟尘集合体的形态有所差异^[16],或者这些不同来源的烟尘在大气中发生了“重组”作用^[17],导致形貌发生改变(如图1b)。在十三陵水库偶见粒度达 $10\mu m$ 以上的烟尘集合体。燃煤飞灰来源于燃煤,由于其比较稳定,形貌特征在市区和清洁对照点大气中未见明显变化。偶尔可能会见到个

别燃煤飞灰颗粒被少量石膏和/或超细颗粒物覆盖。

市区和十三陵水库地区大气中的矿物颗粒的形貌特征有明显的不同。在清洁对照点的一个 PM_{10} 样品中观察到较多的长条状矿物颗粒(图2c)。这种颗粒物在清洁对照点比较常见,但在市区则很少见。EDX 分析得出,其主要成

分为石膏,并含 K 或 Al 等元素.不规则的矿物颗粒在十三陵水库非取暖期大气 PM_{10} 样品中很少见,这是由于该地区植被覆盖较密,夏季大气湿度较大,起尘较难,同时人为活动也相对较少;与此相反,市区则多见不规则状矿物颗粒.

十三陵水库区夏季 PM_{10} 样品中虽然见到生物颗粒物(图 1f),但由于含量极少,所以在计算粒度分布时没有考虑.对市区大量 PM_{10} 样品的扫描电镜分析均未观察到生物质颗粒物.

3 图像分析结果

3.1 大气颗粒物的数量-粒度分布

在 PM_{10} 中,烟尘集合体表现为双峰分布,主峰为 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$,次峰为 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ (图 3, 4).烟尘集合体的主峰同 BéruBé 等(1999)报道的柴油机动车尾气颗粒物的数量-粒度分布^[14]

类似.此外,在 PM_{10} 中,烟尘集合体全部为细粒子($< 2.5 \mu\text{m}$).市区和十三陵水库烟尘集合体的数量-粒度分布总体上差别不大,但清洁点 PM_{10} 中烟尘集合体的次峰相对较高.这是由于十三陵水库空气相对湿度较大,颗粒物的粒度会随大气相对湿度增大而增大^[11];清洁对照点本地的污染源相对较少,烟尘集合体从市区或外地输送到清洁对照点过程中发生碰并、凝聚等效应而使粒度增大.相对而言,市区采集的烟尘集合体是新释放的,粒度较小^[14].

市区 PM_{10} 中燃煤飞灰呈单峰分布(图 3),峰值范围与烟尘集合体的主峰基本重合.在清洁对照点的 PM_{10} 中,燃煤飞灰的含量非常低,所以没有计算在粒度分布中.此外,市区 PM_{10} 中燃煤飞灰的等效直径基本上都小于 $2.5 \mu\text{m}$.

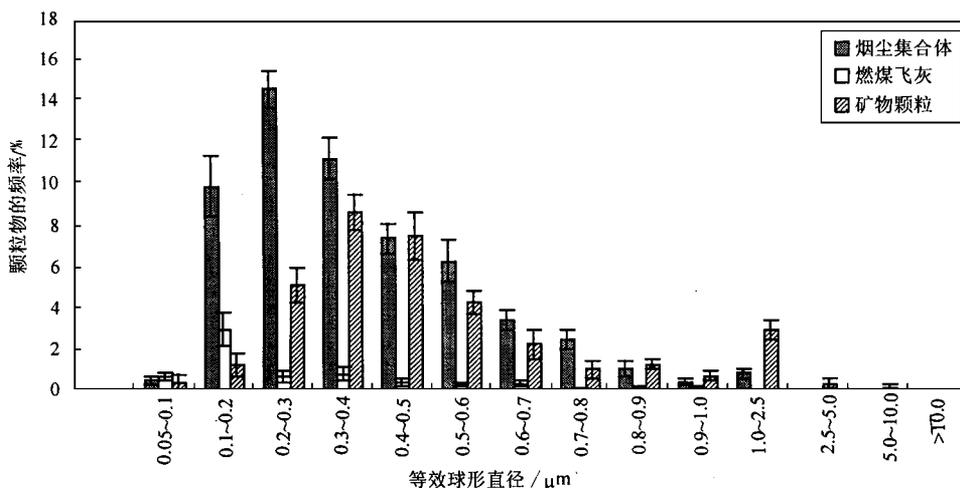


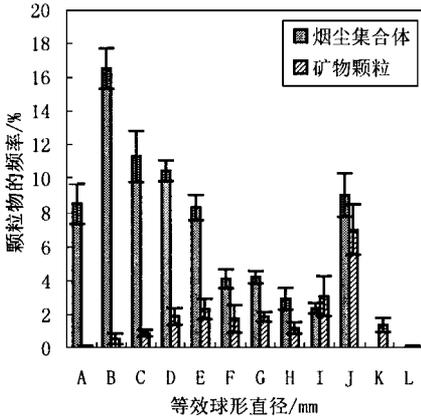
图 3 北京西北城区 PM_{10} 的数量-粒度分布

Fig. 3 Number-size distribution of PM_{10} collected at the northwestern urban site

在市区 PM_{10} 中,矿物颗粒呈双峰分布(图 3),主峰为 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$,可能主要来自二次大气化学反应,次峰为 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$,可能主要为自然来源的沙尘.清洁对照点 PM_{10} 中矿物颗粒亦呈双峰分布,但其主峰峰值范围为 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$,次峰为 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ (图 4),说明自然来源的不规则状沙尘对数量的贡献更大.此外,随气象条件的不同,矿物颗粒的数量-粒度分布可能会有很大差异,例如,在风速较大时,大气中的不规则状矿物颗粒数量会增加,导致数量-粒度分布

偏向粗粒方向.

总体上观察, PM_{10} 呈双峰分布,主峰在 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 范围内,主要为烟尘集合体,次峰在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 范围内,主要为矿物颗粒.颗粒物的等效直径基本上都小于 $5 \mu\text{m}$. Ning 等(1996)报道,北京市大气气溶胶粒度谱峰值出现在 $0.8 \mu\text{m}$ 左右,较上述结果偏粗^[10]. 张仁健等(2000)报道,北京大气气溶胶呈单峰分布^[11],也不同于上述结果.这可能反映了北京市大气颗粒物中自然来源的沙尘比例有增加趋势.



A. <0.2 B. 0.2~0.3 C. 0.3~0.4 D. 0.4~0.5
 E. 0.5~0.6 F. 0.6~0.7 G. 0.7~0.8 H. 0.8
 ~0.9 I. 0.9~1.0 J. 1.0~2.5 K. 2.5~5.0

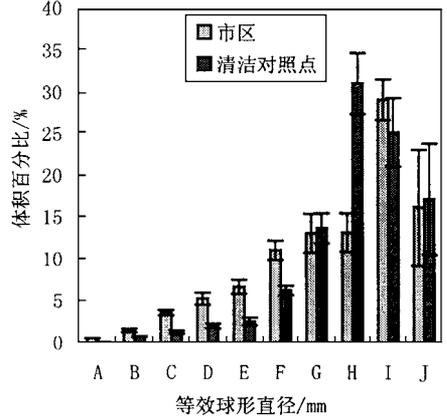
图 4 北京清洁对照点 PM₁₀ 的数量-粒度分布

Fig. 4 Number-size distribution of PM₁₀ collected at the clean air site in Beijing

3.2 大气颗粒物的体积-粒度分布

体积-粒度分布在一定程度上反映了颗粒物的质量-粒度分布.同 PM₁₀ 的数量分布不同, PM₁₀ 的体积分布基本上呈单峰分布(图 5),且体积主要分布在峰值大于 1 μm 的粒度范围.同 PM₁₀ 类似,虽 PM_{2.5} 中 1~2.5 μm 范围内的颗粒物对总体数量浓度的贡献非常小,但这一粒径范围的颗粒物对体积的贡献却相当大,特别是清洁对照点的样品(图 6).以市区 M₁₀ 样品为例,小于 1 μm 的颗粒在数量上占 92%,但只占体积的 28%;1~2.5 μm 在数量上占 7%,却占总体积的 39%;2.5~5 μm 的颗粒(均为矿物颗粒)的数量不到 1%,对总体积的贡献却高达 33%(图 5).这不同于 Pitz 等(2001)报道的德国城市大气颗粒物的质量浓度分布^[18],但与 Ning 等(1996)^[10]和汪新福等(1998)报道的质量分布类似^[8].值得注意的是,在 2.5~5 μm 范围内体积百分比的标准偏差最大,表明数量很少的粗粒矿物颗粒对体积分布产生很大影响.

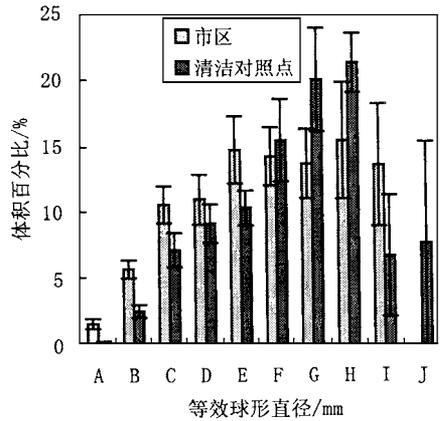
此外,同数量-粒度分布类似,十三陵水库地区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 1~2.5 μm 范围内的体积百分比更大,说明十三陵水库地区细颗粒物的对总体积的贡献相对较小,人为污染相对较轻,而市区的人为污染相对较重.



A. <0.2 B. 0.2~0.3 C. 0.3~0.4 D. 0.4~0.5
 E. 0.5~0.6 F. 0.6~0.75 G. 0.75~1.0 H.
 1.0~1.5 I. 1.5~2.5 J. 2.5~5.0

图 5 西北城区和清洁对照点 PM₁₀ 的体积-粒度分布

Fig. 5 Volume-size distribution of PM₁₀ collected at the northwestern urban site and the clean air site in Beijing



图中 A、B、C、D、E、F、G、H、I 和 J 含义同图 5.

图 6 西北城区和清洁对照点 PM_{2.5} 的体积-粒度分布

Fig. 6 Volume-size distribution of PM_{2.5} collected at the northwestern urban site and the clean air site in Beijing

3.3 颗粒物的组分特征

在 PM₁₀ 中,各种类型颗粒物对总体颗粒数的贡献按从大到小分别为烟尘集合体、矿物颗粒和燃煤飞灰;而对总体积的贡献按从大到小则分别为矿物颗粒、烟尘集合体和燃煤飞灰.但是 PM_{2.5} 中不同类型颗粒物对总颗粒数和体积的贡献从大到小均为烟尘集合体、矿物颗粒和燃煤飞灰(表 1). PM₁₀ 和 PM_{2.5} 之间的这种差异产生的原因主要是 PM₁₀ 中粗粒不规则状矿物颗粒控制了 PM₁₀ 的体积-粒度分布,而 PM_{2.5} 中

的不规则状矿物颗粒数量少,对 $PM_{2.5}$ 总体积 的贡献相对也较低.

表 1 市区和清洁点 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中不同类型颗粒物的数量和体积比/ %

Table 1 Number and volume percentages of different types of particles in PM_{10} and $PM_{2.5}$ at the urban and clean air sites/ %

颗粒物	市区				清洁点			
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}		$PM_{2.5}$	
	数量	体积	数量	体积	数量	体积	数量	体积
烟尘集合体	64 ± 6	14 ± 2	79 ± 9	80 ± 4	79 ± 2	34 ± 7	76 ± 6	69 ± 6
燃煤飞灰	7 ± 3	1 ± 1	3 ± 2	3 ± 1			13 ± 2	5 ± 1
矿物	29 ± 6	55 ± 11	18 ± 5	17 ± 3	21 ± 2	66 ± 7	12 ± 6	26 ± 7

由于大于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒主要为矿物颗粒, 并且 $PM_{2.5-10}$ 占 PM_{10} 质量高达 36%^[1], 结合 PM_{10} 的粒度分布可知, 矿物颗粒对 PM_{10} 的质量浓度的贡献是相当大的. 今后的研究将主要针对不同气象条件下和不同季节大气颗粒物的粒度分布的变化, 为北京市有效控制扬尘污染提供科学依据.

4 结论

(1) 细粒的烟尘集合体具有区域污染的特征; 矿物颗粒在市区和清洁对照点分布明显不同; 生物质颗粒物则仅出现在清洁对照点.

(2) PM_{10} 呈双峰分布, 主峰在 $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ 粒度范围, 主要为烟尘集合体, 次峰在 $1 \sim 2.5\mu\text{m}$ 粒度范围, 主要为矿物颗粒; PM_{10} 的体积则呈单峰分布, 大于 $1\mu\text{m}$ 颗粒物对体积的贡献更大; $PM_{2.5}$ 的体积也呈单峰分布, 但小于 $1\mu\text{m}$ 颗粒物体积百分比更大.

(3) PM_{10} 中烟尘集合体在数量上占优势, 而矿物颗粒在体积上占优势; 但在 $PM_{2.5}$ 中, 烟尘集合体在数量和体积上均占优势.

致谢: 感谢英国 Cardiff 大学 Roy Richards 教授和 Tim Jones 博士提供电镜设备和图像分析系统. 感谢十三陵水库齐天泉主任等在采样过程中的帮助.

参考文献:

- 1 He K, Yang F, Ma Y et al. The characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2001, **36**: 4954 ~ 4970.
- 2 时宗波, 邵龙义, 李红等. 北京市西北城区采暖期环境大气中 PM_{10} 的物理化学特征. *环境科学*, 2002, **23**(1): 30 ~ 35.
- 3 Xu X, Gao J, Dockery D et al. Air pollution and daily mortality in residential areas of Beijing, China. *Archives of Environmental Health*, 1994, **49**: 216 ~ 222.
- 4 Xu X, Christiani D C, Li B. Association of air pollution with

hospital outpatient visits in Beijing. *Archives of Environmental Health*, 1995, **50**: 214 ~ 220.

- 5 王继志, 徐祥德, 杨元琴. 北京城市能见度及雾特征分析应用. *气象学报*, 2002, **13**(S1): 160 ~ 169.
- 6 张晶, 陈宗良, 王玮. 北京市大气小颗粒物的污染源解析. *环境科学学报*, 1998, **18**(1): 63 ~ 67.
- 7 王玮, 汤大钢, 刘红杰等. 中国 $PM_{2.5}$ 污染状况和污染特征的研究. *环境科学研究*, 2000, **13**(1): 1 ~ 5.
- 8 汪新福. 北京市中心和远郊农村冬天大气气溶胶的研究. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 1998, **34**(3): 360 ~ 364.
- 9 汪安璞, 杨淑兰, 沙因. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征. *环境化学*, 1996, **15**(6): 488 ~ 495.
- 10 Ning D T, Zhong L X, Chung Y S. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of Northern China. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 2355 ~ 2362.
- 11 张仁健, 王明星, 戴淑玲. 北京地区气溶胶粒度谱分布初步研究. *气候与环境研究*, 2000, **5**(1): 85 ~ 89.
- 12 刘咸德, 贾红, 齐建兵等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别. *环境科学研究*, 1994, **7**(3): 10 ~ 17.
- 13 Kasparian J, Frejafon E, Rambaldi P et al. Characterisation of urban aerosols using SEM microscopy, X-ray analysis and lidar measurement. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(17): 2957 ~ 2967.
- 14 BéruBé K A, Jones T P, Williamson B J et al. Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for assessing biological activity. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(10): 1599 ~ 1614.
- 15 Jones T P, BéruBé K A, Reynolds L R et al. Microscopy and Chemistry of Particles Collected on TEOM Filters: Swansea, South Wales, 1989-99. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 3573 ~ 3583.
- 16 Colbeck I, Atkinson B, Johar Y. The morphology and optical properties of soot produced by different fuels. *Journal of Aerosol Sciences*, 1997, **28**: 715 ~ 723.
- 17 Weingartner E, Burtcher H, Baltensperger U. Hydroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(15): 2311 ~ 2327.
- 18 Pitz M, Kreyling W G, Hölischer B et al. Change of the ambient particle size distribution in East Germany between 1993 and 1999. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4357 ~ 4366.