

北京市西北城区取暖期环境大气中 PM_{10} 的物理化学特征

时宗波¹, 邵龙义¹, 李红¹, A. G. Whittaker², T. P. Jones², K. A. BeruBe², R. J. Richards²

(1. 中国矿业大学(北京)资源开发工程系, 北京 100083; 2. School of Biosciences, Cardiff University, PO BOX911, Cardiff, CF10 3 US, UK)

摘要:根据监测资料探讨了北京市西北城区取暖期 PM_{10} 的逐日变化规律和日变化规律. 分别使用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)研究 PM_{10} 中的矿物成分及其微观形貌特征. 结果表明夜间 PM_{10} 浓度普遍高于白天. XRD 分析显示颗粒物粒度越细, 其中所含的矿物种类越少. SEM 研究得出, 单个 PM_{10} 颗粒类型可初步分为有链状集合体、簇状集合体、圆球状、片状和不规则形状等 5 类. 从数量上看, PM_{10} 主要来自燃煤和汽车尾气.

关键词: PM_{10} ; 矿物; 形貌; 北京市西北城区

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-05-0030

Physicochemical Characterization of the PM_{10} in Ambient Air of North-western Beijing Urban Area During Heating period

Shi Zongbo¹, Shao Longyi¹, Li Hong¹, A. G. Whittaker², T. P. Jones², K. A. BeruBe², R. J. Richards²

(1. Department of Resources Engineering Development, China Univ. of Min. & Tech., Beijing 100083; 2. School of Biosciences, Cardiff University, PO Box911, Cardiff, CF10 3 US, UK)

Abstract: Based on monitoring data, the daily and day-to-day changes of PM_{10} mass concentrations in northwestern Beijing urban area during heating period were discussed. XRD and SEM were applied to study the mineral compositions and morphology of the PM_{10} , respectively. It was concluded that concentration of PM_{10} at nighttime was higher than that at daytime generally. By XRD analysis, it was found that the finer the particles, the less the minerals in it. Furthermore, from the SEM micrograph, five types of the particles, mostly from coal burning and diesel exhaust in number concentration, were classified as chain-like aggregate, cluster aggregate, spherical particle, flake-like particle and non-regular particle.

Keywords: PM_{10} ; mineral compositions; morphology; northwestern Beijing

PM_{10} 是指悬浮在大气中的粒度小于 $10\mu m$ 的颗粒物, 它对人体健康的危害已经被国内外大量的流行病学和毒理学研究所证实^[1], 近年来对其物理化学性质的研究也逐渐增加. 国内有些研究者曾用 XRD 来鉴定气溶胶中矿物成分和物相^[2]. 国内外利用电子显微镜及能谱研究柴油机车废气颗粒以及城市颗粒物的形貌和成分的研究成果已经有不少报道^[2~6]. 本文主要研究北京市西北城区采暖期 PM_{10} 质量浓度的变化规律、颗粒物中的矿物成分以及单个颗粒的形貌特征, 并初步识别污染源.

1 实验部分

使用英国生产的 Negrnetti 采样头采集样

品, 将 KBI 20-E 型采样泵流量调为 $30 L/min$ 时采集 PM_{10} ; 理论上需将流量为 $3.67 L/min$ 时方可采集 $PM_{2.5}$, 但由于没有如此精确的采样泵, 只有选用最大流量为 $30 L/min$ 的泵将其流量调到 $4 L/min$ 时采集 $PM_{2.5}$ 样品, 因此会存在一定误差. TSP 是通过原始的 TSP 采样头(无切割器)采集的. 使用孔径为 $0.6\mu m$ 聚碳酸酯滤膜采样.

采样点设在中国矿业大学(北京校区)综合

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(8002014)及科技部首批中英科技合作基金资助项目

作者简介: 时宗波(1976~), 男, 现为中国矿业大学(北京校区)博士研究生, 主要从事大气颗粒物研究.

收稿日期: 2000-11-27; 修订日期: 2001-06-08

楼 5 楼平台. 2000-03-11 T 09:20 到 2000-03-12 T 09:30 每 2h 采样 1 次, 2000-03-18 (除 03-11 T 09:20 至 03-12 T 09:30) 每天分别采集 2 组 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品, 时间为 09:00 到 21:00 和 21:00 到次日 09:00. 采样时记录了温度、湿度、风向和风速. 删除了几个受污染样品的数据.

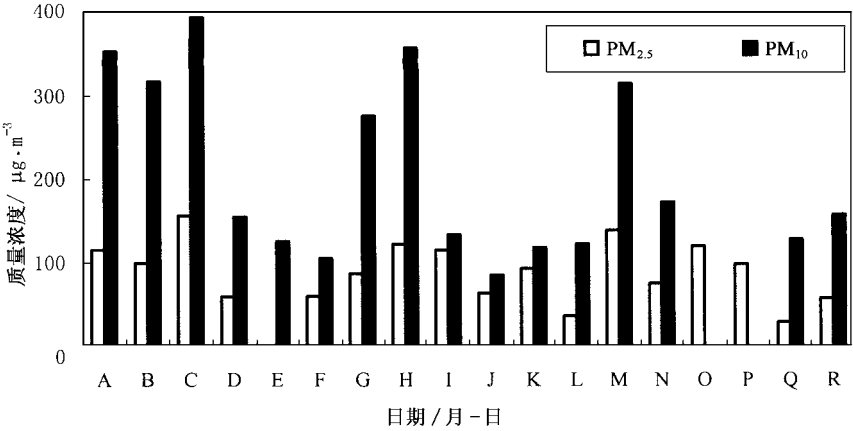
通过双面胶将采集在滤膜上的样品直接粘在载玻片上, 再置于 XRD 样品台上分析. 根据谱图峰顶标值 d , 查询 JCPDS 卡片, 定性鉴定矿物类型. 实验中使用乙二醇饱和处理 $PM_{2.5}$ 样品.

SEM 制样过程为: 先在金属桩上粘上双面胶, 将样品直接粘贴在金属桩上, 再通过 Au 离子溅射法真空镀金. 使用北京大学物理系的 Armary 扫描电镜, 调节工作电压为 20keV. 随机选择特定区域后聚焦, 并调整衬度和对比度, 至最佳视觉效果时照相.

2 结果与讨论

2.1 PM_{10} 日变化与逐日变化特征

由图 1 可得, 总体上, 研究区的 PM_{10} 污染相当严重, 大部分都超过了国家空气质量二级标准. 图中还显示, 研究区采暖季节夜间的颗粒



A: 03-09 ~ 10, B: 03-10, C: 03-10 ~ 11, D: 03-11, E: 03-11 ~ 12, F: 03-12, G: 03-12 ~ 13, H: 03-13, I: 03-13 ~ 14, J: 03-14, K: 03-14 ~ 15, L: 03-15, M: 03-15 ~ 16, N: 03-16, O: 03-16 ~ 17, P: 03-17, Q: 03-17 ~ 18, R: 03-18

图 1 12h 采样 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化 (2000-03-09 ~ 18)

Fig. 1 Changes of PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass concentration within 12h from 9th to 18th, March 2000

物浓度普遍比白天高, 这与以前的结果存在一定差别^[7]. 根据图 2, 大气中 PM_{10} 的浓度大致呈双峰双谷型, 但从峰值出现的时间上讲, 与赵德山等人的结果也有不同之处^[7]. 图 2 显示出 PM_{10} 质量浓度同温度变化呈反相关, 同湿度变化呈正相关的趋势. 此外, 风速在 22:00 开始降低, 至 0:00 点左右降低到 0, PM_{10} 浓度也逐渐增大. 这表明温度、湿度和风速等气象条件对 PM_{10} 的浓度变化起了一定的控制作用. 同时, 人为因素如交通、生活面源和取暖燃煤来源的变化等也对 PM_{10} 浓度的变化产生重要的影响. 特别是北京市夜间 21:00 以后允许以柴油为燃料的大货车过境, 从而排放大量的颗粒物. 夜间逆温层的存在又导致 PM_{10} 难以扩散, 所以夜间颗

粒物浓度普遍比白天高. 因此需要重视控制过境柴油机车对北京市大气污染.

2.2 X 射线衍射分析

表 1 列出了经 XRD 分析得到的不同样品中所含矿物种类及粘土矿物的类型.

图 3 为全部样品 X 射线衍射图的对比. 空白滤膜的最高峰在 TSP、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 中都有体现. 所有样品中的最高峰都不是尖峰, 故不是矿物, 而是本底衍射峰. 此峰影响了采集在聚碳酸酯滤膜上的颗粒物中矿物的定量分析, 但不影响定性分析. 所以若需要定量, 实验中有必要将颗粒物同滤膜分离后再分析.

图 4 是原始 $PM_{2.5}$ 的 X 射线衍射谱图, 下面的曲线是经乙二醇处理后的 $PM_{2.5}$ X 射线衍

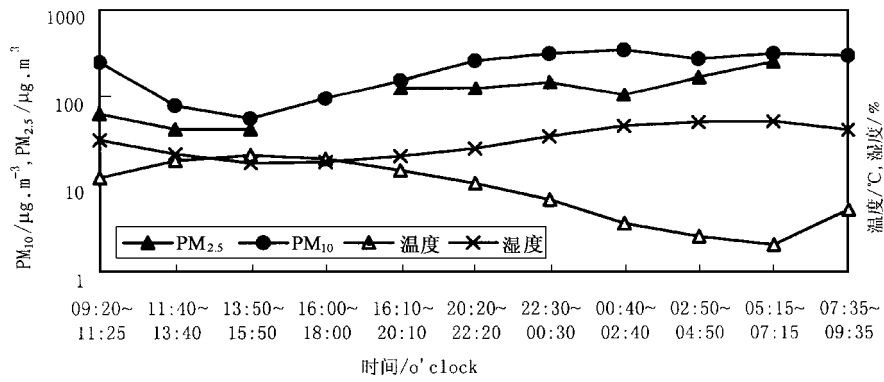


图 2 2h采样的 PM_{10} 浓度、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度、温度、湿度的对数-时间关系 (2000-3-11~12)

Fig. 2 Variations of log of PM_{10} concentration, $\text{PM}_{2.5}$ concentration, temperature and humidity with time

表 1 TSP、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 以及空白滤膜的 X 射线衍射分析结果

分析号	石英	钾长石	钠长石	方解石	白云石类	角闪石	非晶态	粘土矿物定性分析
空白								
$\text{PM}_{2.5}$							存在	
PM_{10}	存在			存在	存在			伊利石
TSP	存在		存在	存在	存在			伊利石、绿泥石、伊利石/蒙脱石混层

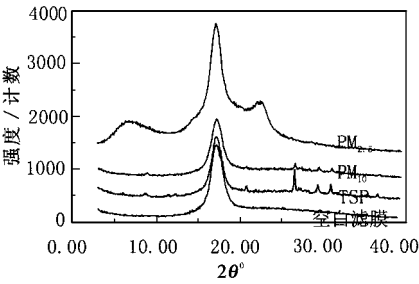


图 3 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、TSP 和空白滤膜的 X 射线衍射谱图对比

Fig. 3 X-ray spectrogram comparison of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , TSP and blank filter

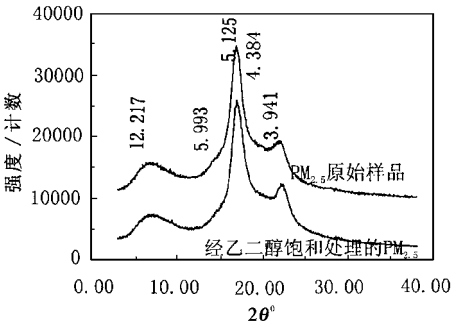


图 4 $\text{PM}_{2.5}$ 原始和经过乙二醇饱和处理后的 X 射线衍射谱图

Fig. 4 X-ray spectrogram of original $\text{PM}_{2.5}$ and that being saturated with glycol

射谱图.原始样品谱图和经处理样品的谱图形状基本相同,故 $\text{PM}_{2.5}$ 中(同时滤膜中)不存在膨胀性粘土矿物.图 5 和图 6 分别是 PM_{10} 和 TSP 的 X 射线衍射谱图.各峰所代表的矿物如图示.因此:①可以初步得出,无论是 TSP 还是 PM_{10} ,其中石英含量都相对较高,而粘土矿物含量却相对较低;TSP 中还有较多的方解石和白云石类矿物;这些结果可能有助于鉴定颗粒物中矿物的源区.② $\text{PM}_{2.5}$ 中只存在一些非晶态矿物,所以大部分矿物颗粒存在 $> 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒

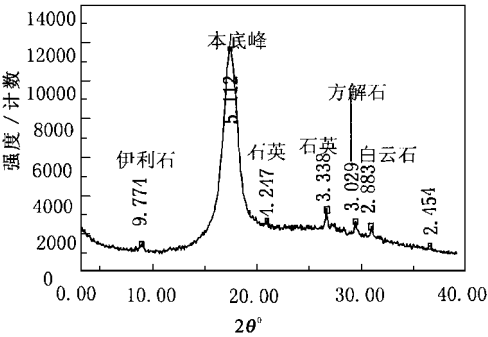


图 5 PM_{10} 的 X 射线衍射谱图和各峰对应的矿物

Fig. 5 X-ray spectrogram of PM_{10} and the mineral corresponding to each peak

物中.随着颗粒物粒度变粗,其中所含矿物种类增多.③需要说明的是:本次实验样品量不多, $PM_{2.5}$ 的质量甚至小于1 mg, PM_{10} 和 TSP 也只有几 mg,这是否对定性分析产生影响需要值得

进一步探讨.

2.3 扫描电镜研究

根据电镜观察结果可将研究区的 PM_{10} 分为以下几种类型:①链状集合体(D),见图7、8.

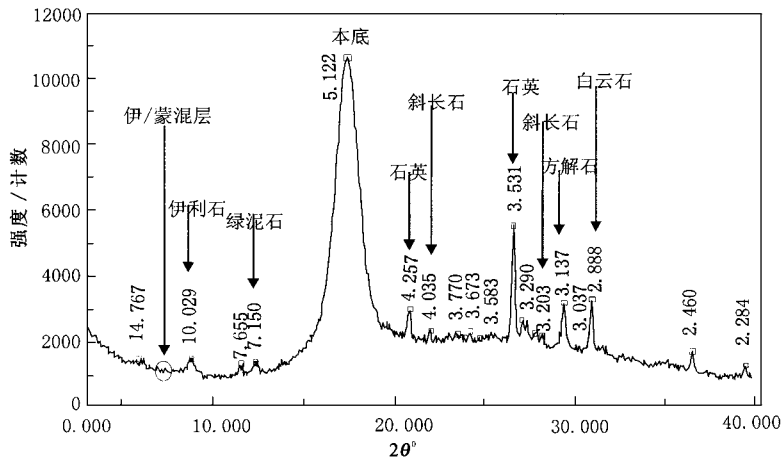


图 6 TSP 的 X射线衍射谱图和各峰对应的矿物

Fig.6 X-ray spectrogram of TSP and the mineral corresponding to each peak

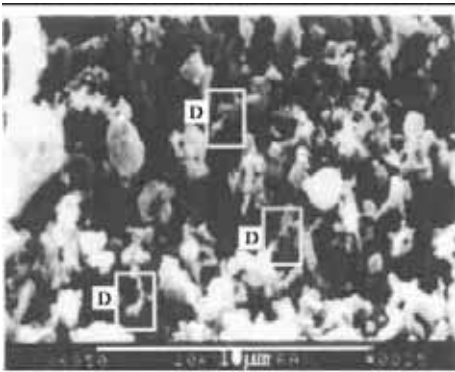


图 7 高放大倍数下采集在滤膜上的颗粒物照片

Fig.7 Image of airborne particulate matter collected on filters under large magnification

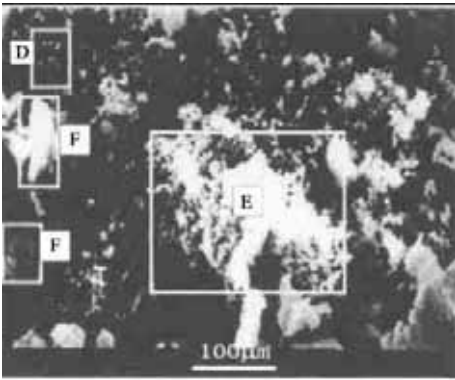


图 8 低放大倍数下采集在滤膜上的颗粒物照片

Fig.8 Image of airborne particulate matter collected on filters under small magnification

这些集合体由大量的亚微米级(几个 nm ~ 0.5 μm)颗粒物组成,它们的超微形貌有待于进一步研究.Kasparian 等认为这些集合体为煤烟集合体^[8]或柴油机车废气颗粒^[3].②簇状集合体(E),见图 8、10.由大量的超细颗粒所组成,来源类似类型①^[3,8].③圆球形颗粒物(A和B),见图 9、10.粒度小的为亚微米级颗粒物(图 9).这些细颗粒通过碰并和吸附作用形成集合

体(图 8E).亚微米级颗粒可能来自柴油废气颗粒物^[3],或为有核的废气颗粒物^[4].而粗粒的圆球粒度最大可达 10 μm(图 10),不过大部分在 1 μm ~ 4 μm 之间(图 10),Kasparian 等认为这些粒度较大的、表面光滑的颗粒物可能为硅质矿物颗粒^[8],或飞灰熔球,主要来自电厂等燃煤排放源.④片状颗粒物(C),见图 9.据形貌特征推测这些颗粒物为粘土矿物颗粒或石膏.⑤不规

则状颗粒物(F),其形状复杂,来源于地壳,或由工业破碎产生.见图8、10.

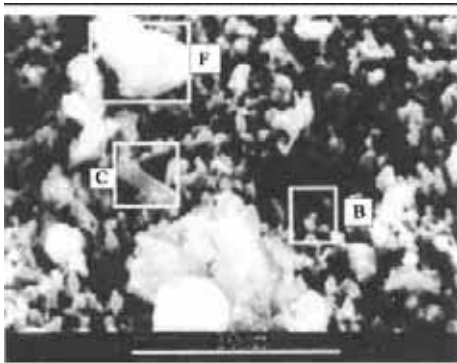


图9 圆球状颗粒物、不规则状和片状颗粒物

Fig.9 Spherical, non-regular and flaky particles

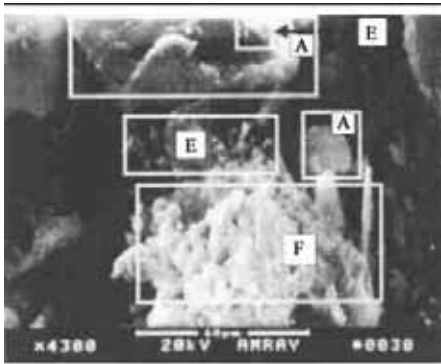


图10 簇状集合体、圆球状和不规则状颗粒物

Fig.10 Clustered, spherical and non-regular particles

通过 SEM 区别矿物和碳质颗粒是很容易的.在一定的分析下还可半定量矿物的含量.但是目前还没有有效的方法来区别燃煤和汽车尾气来源的碳质颗粒物.虽然这4张照片并不代表 PM_{10} 中各颗粒的实际比例,但根据对所有照片的分析可得出,从数量上,矿物所占比例明显少于由燃煤和汽车尾气排放的颗粒物所占的比例,显示北京市取暖期 PM_{10} 的人为污染较为严重.

3 结论

(1) 研究区取暖期 PM_{10} 浓度通常夜间较白天高,夜间重型柴油机车对北京市 PM_{10} 污染影响较大,需引起足够重视.

(2) 一天中,大气中 PM_{10} 日变化趋势呈现双峰双谷型,人为活动和气象条件控制着 PM_{10} 的日变化.

(3) XRD 分析得出,颗粒物粒度越细,其中所含矿物种类越少.

(4) 根据 SEM 显微照片,单个 PM_{10} 颗粒可大致分为链状集合体、簇状集合体、圆球状、片状、不规则状等5类.

(5) 从数量上讲,北京市取暖期 PM_{10} 主要来自燃煤和汽车尾气源,显示人为污染比较严重,土壤扬尘不是最主要来源.

致谢:感谢中国环境科学研究院大气所王玮老师提供了 30 L/min 的采样泵,感谢北京大学电镜室徐军老师在电镜使用过程中的指导.

参考文献:

- 1 Jones A P. Indoor air quality and health. *atmospheric Environment*. 1999, **33**(28): 4535 ~ 4556.
- 2 汪安璞. 北京市大气气溶胶单个颗粒的化学表征. *环境化学*. 1996, **15**(6): 488 ~ 495.
- 3 BéruBé K A et al. Physicochemical Characterization of Diesel Exhaust Particles: Factors For Assessing Biological Activity. *Atmospheric Environment*. 1999, **35**(10): 1599 ~ 1614.
- 4 Iyyännen Jussi et al. Aerosol Characterization in Medium-Speed Diesel Engines Operating with Heavy Fuel Oils. *Journal of Aerosol Science*. 1999, **30**(6): 771 ~ 789.
- 5 Mc Murry P H. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(12): 1980 ~ 1981.
- 6 刘咸德等. 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 ~ 18.
- 7 赵德山等. 煤烟型城市污染大气气溶胶. 北京: 中国环境科学出版社. 1992. 217 ~ 229.
- 8 Kasparian J et al. Characterization of Urban Aerosols Using SEM Microscopy, X-Ray Analysis and Lidar Measurements. *Atmospheric Environment*. 1998, **30**(17): 2957 ~ 2960.