

上海市冬季可吸入颗粒物微观形貌和粒度分布

杨书申^{1,2}, 邵龙义^{1*}, 李卫军¹, 张桂林³, 谈明光³

(1. 中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 资源与地球科学系, 北京 100083; 2. 中原工学院土木建筑系, 郑州 450007; 3. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

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上海市区冬季(2005-01)大气可吸入颗粒物的形貌特征以及不同种类颗粒物的数量-粒度和等效体积-粒度分布。结果表明,上海市可吸入颗粒物中,矿物颗粒和烟尘集合体普遍存在,还有较多的未燃尽油滴残留颗粒。矿物颗粒有不规则状矿物颗粒、较圆滑矿物颗粒和规则长条状颗粒,烟尘集合体有链状、蓬松状等形态;矿物颗粒在数量和等效体积上平均分别占 75% 和 64%,烟尘集合体在数量和等效体积上平均分别占 25% 和 36%,矿物颗粒较多说明上海市冬季受扬尘影响较重;上海市区 PM_{10} 的粒径主要分布在较细的范围内,其数量-粒度分布和体积-粒度分布随时间有明显的变化,白天矿物颗粒、烟尘集合体的数量分布的峰值分别出现在 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ 、 $0.2 \sim 0.3 \mu m$;晚上 2 种矿物颗粒、烟尘集合体的数量分布的峰值分别出现在 $0.3 \sim 0.5 \mu m$ 、 $0.4 \sim 0.6 \mu m$,呈现晚上颗粒物粒径较大的倾向。

关键词:可吸入颗粒物;图像分析;场发射扫描电镜(FESEM);粒度分布;上海

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0020-06

Morphology and Size Distribution of Inhalable Particulates in Shanghai During Winter

YANG Shu-shen^{1,2}, SHAO Long-yi¹, LI Wei-jun¹, ZHANG Gui-lin³, TAN Ming-guang³

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining and the Department of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Department of Civil and Architectural Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou 450007, China; 3. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: High resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) and image analysis (IA) were used to study individual particle morphology, and the number-size and volume-size distributions of the PM_{10} collected in Shanghai during winter (January 2005). The results showed that the mineral particles and soot aggregates were ubiquitous in PM_{10} of Shanghai, and some residual droplets of fuel oil were also seen. The mineral particles included irregular, circular and regular morphological types. The soot aggregates had chain and fluffy types. The mineral particles accounted for 75% and 64% by number and by volume, while the soot aggregates only took 25% and 36%, respectively. The high proportion of mineral particles implied that serious blown dust influenced the Shanghai air in winter. The fine particles were prevailing in the Shanghai PM_{10} . There were distinct temporal variations in the number-size distribution and volume-size distribution. The number-size distribution of the mineral particles and soot aggregates of the daytime PM_{10} had peaks at $0.1 \sim 0.3 \mu m$ and $0.2 \sim 0.3 \mu m$, respectively, while, the number-size distributions of two types of particles in the nighttime showed peaks at $0.3 \sim 0.5 \mu m$ and $0.4 \sim 0.6 \mu m$, respectively. This demonstrated that the particles in the nighttime were bigger than those in the daytime.

Key words: inhalable particulate (PM_{10}); image analysis; field emission scanning electron microscopy (FESEM); size distribution; Shanghai

一些流行病学研究已经显示大气颗粒物污染与健康效应有关^[1~3],颗粒物的物理性能,如数量、粒径或形状能决定颗粒物的毒性^[4],粒径较小的颗粒物比大颗粒物具有更大的破坏性^[5],已经观察到纳米颗粒的生理效应比粗颗粒要大得多^[6,7]。所以,研究不同城市颗粒物的形貌特征和粒度分布,对掌握颗粒物的健康效应具有十分重要的意义,同时,颗粒物的形貌特征和粒度分布与颗粒物的来源也有较大关系,其研究对颗粒物的源解析也有意义。

上海是我国的经济中心,其大气污染状况也受到人们的高度重视,已有不少关于上海市颗粒物的研究^[8~15],但这些研究主要是从化学(元素或离子

等)角度进行的,很少见到对上海市颗粒物的物理特征的研究。本研究对上海市 2004 年冬季可吸入颗粒物的物理特征进行了分析,以了解上海市可吸入颗粒物的微观形貌和粒度分布特征,为进行上海市可吸入颗粒物的健康效应评价打下基础。

收稿日期: 2005-12-18; 修订日期: 2006-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(40575065); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目; 中国科学院核分析技术联合开放实验室(上海分部)基金,中国矿业大学(北京)“211”工程项目

作者简介: 杨书申(1966~),男,博士,副教授,主要研究方向为大气颗粒物形貌与分布等, E-mail: yangss@zzti.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

1 材料与方法

2005-01 在上海市区采集了大气可吸入颗粒物样品,采样点位于上海市徐汇区肇家浜路和枫林路交叉口附近的楼顶平台,距离肇家浜路约 50 m,靠近枫林路,离地面约 6 m. 采样用美国 Air Mertric 公司生产的 Minivol 便携式采样仪,采样流量为 5 L/min,使用聚碳酸酯滤膜,用 Kestral NK4000 型气象测量仪测量记录采样过程的气象要素,将采样前后的滤膜恒温恒湿 48 h 后用日本 AND 1/10⁶ 天平衡

重,据此可以计算出质量浓度. 选择其中 5 个样品作为上海市冬季大气可吸入颗粒物的代表进行分析,表 1 为采样时间及有关气象条件. 将衡重后的滤膜剪下 4 mm 见方的小片,用导电双面胶粘在铝桩上,真空下溅射一层极薄的碳膜,置入 JOEL 6700 型场发射扫描电镜(FESEM)进行形貌分析,识别不同类型的颗粒物,并拍照;随机选择位置在同样放大倍数下拍摄 10 张 FESEM 图像,供进行图象分析用^[16~18]. 图象分析主要是进行不同类型的颗粒物的粒度分布分析,使用中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开

表 1 采样时间、有关气象条件和质量浓度
Table 1 Sampling time, weather condition and mass concentration

序号	编号	采样时间	天气	能见度	风力	平均温度 /℃	平均湿度 /%	质量浓度 /μg·m ⁻³
1	05015	2005-01-13 T11:15 ~ 2005-01-13 T17:15	阴	中	微	6.1	78	117
2	05016	2005-01-13 T17:15 ~ 2005-01-14 T07:50	小雨	中	静	2.4	81	115
3	05018	2005-01-14 T11:54 ~ 2005-01-15 T02:18	多云	中	静	5.9	84	125
4	05019	2005-01-15 T11:50 ~ 2005-01-15 T20:00	多云	中	静	5.4	74	317
5	05020	2005-01-16 T07:50 ~ 2005-01-16 T10:50	多云	中	静	5.7	61	167

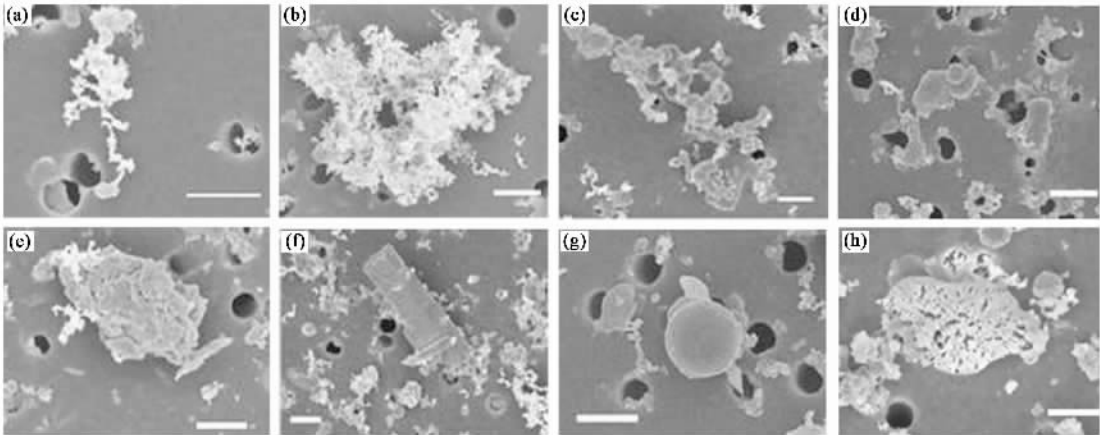
采国家重点实验室的显微数字图像粒度分析系统.

2 结果与分析

2.1 颗粒物形貌特征

高分辨率 FESEM 图像可以清晰地显示亚微米级颗粒的尺寸和微观形貌,场发射电镜附带的 X 射线能谱(EDX)可以对单个颗粒物样品中的元素进行

定性、定量分析^[16]. 根据 FESEM 的单个颗粒物的形貌特征及颗粒物的 X 射线能谱特征分析,上海市 2004 年冬季大气可吸入颗粒物主要包括烟尘集合体(soot aggregates)^[17~19]、矿物颗粒、燃煤飞灰、未燃尽油滴残留和一些不能判断类型的未定颗粒物等(图 1),这些颗粒物类型,除了未燃尽油滴残留外和北京市的可吸入颗粒物类似^[16].



(a)链状烟尘集合体,(b)蓬松的团状烟尘集合体,(c)较粗大的烟尘集合体,
(d)较圆滑矿物颗粒,(e)不规则矿物颗粒,(f)规则矿物颗粒,(g)飞灰颗粒,(h)油滴残留颗粒

图 1 上海市 2004 年冬可吸入颗粒物微观形貌类型(比例尺:1 μm)

Fig.1 Morphological types of PM₁₀ collected in Shanghai in winter of 2004 (scale bar: 1 μm)

烟尘集合体是指由生物质或化石燃料不完全燃烧及汽车尾气产生的非纯净碳元素,其形貌特征很

明显,主要有链状[图 1(a)]、蓬松状[图 1(b)]、较“粗大”的烟尘集合体[图 1(c)]等,造成烟尘集合体不同形态的原因可能是不同来源的烟尘集合体的形态各不相同^[20,21],也可能是不同来源的烟尘在大气中发生了“吸湿”作用^[22],导致形貌发生改变. 蓬松状的烟尘集合体主要由汽车尾气产生^[23];X 射线能谱(EDX)分析表明,其主要成分是碳.研究表明,烟尘集合体对生物活性的影响很大^[24].

矿物颗粒的来源主要包括风沙、道路、建筑扬尘,EDX 分析表明其主要成分是 Si、Al、Ca、K、S、Fe 等,规则的矿物颗粒一般认为是二次大气化学反应生成的.样品 1、4、5 的 FESEM 图中,矿物颗粒物大多较圆滑[图 1(d)],这些样品都是在白天采集的;而晚上采集的样品 2、3 的 FESEM 图中有粗大的不规则矿物颗粒物出现[图 1(e)],同时还有一些较小的规则矿物[图 1(f)]出现,多呈长方体状;其中规则的一般为石膏,而不规则矿物可能为粘土矿物颗粒等.

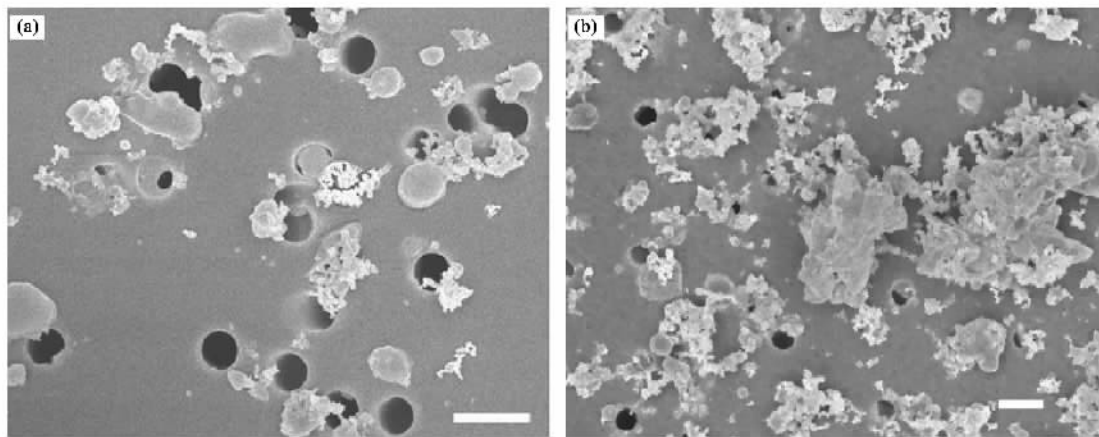
燃煤飞灰一般呈球形,EDX 分析表明其主要成分常为 Si 和 Al,并含有少量 K、Ca 等元素,有时其成

分全部为 C. 燃煤飞灰来源于燃煤,形貌特征明显,在本次研究所采集的样品中,飞灰的数量较少[图 1(g)],这与北京的情况有所不同.

在上海市可吸入颗粒物中发现了具有特殊形貌特征的颗粒物(如图 1h),在扫描电镜下,颗粒物呈多孔状(镂空状),经分析认为是未燃尽的油滴,滤膜采集到的未燃尽油滴在扫描电镜的高真空下,其中的易挥发成分挥发掉了,留下了不挥发的残留物质,就变成了多孔状的形貌.在其他地方的样品中较少发现这种颗粒,造成上海市样品中未燃尽油滴残留较多的原因需要进一步研究.

未定颗粒物一般是由燃烧产生的细小颗粒物或者二次反应的颗粒物及不能识别的颗粒物,其粒径大多小于 $0.2\ \mu\text{m}$,由于颗粒物的粒径较小,不能检测到成分.

上海市不同时段采集的大气颗粒物的形貌差异较大(图 2),白天矿物颗粒较多,而晚上烟尘数量增加,粒径也有所增大,白天矿物颗粒较圆滑,而晚上采集的矿物颗粒多呈不规则形状.



(a) 白天样品, (b) 晚上样品

图 2 上海市 2004 年冬季可吸入颗粒物微观形貌(比例尺: $1\ \mu\text{m}$)

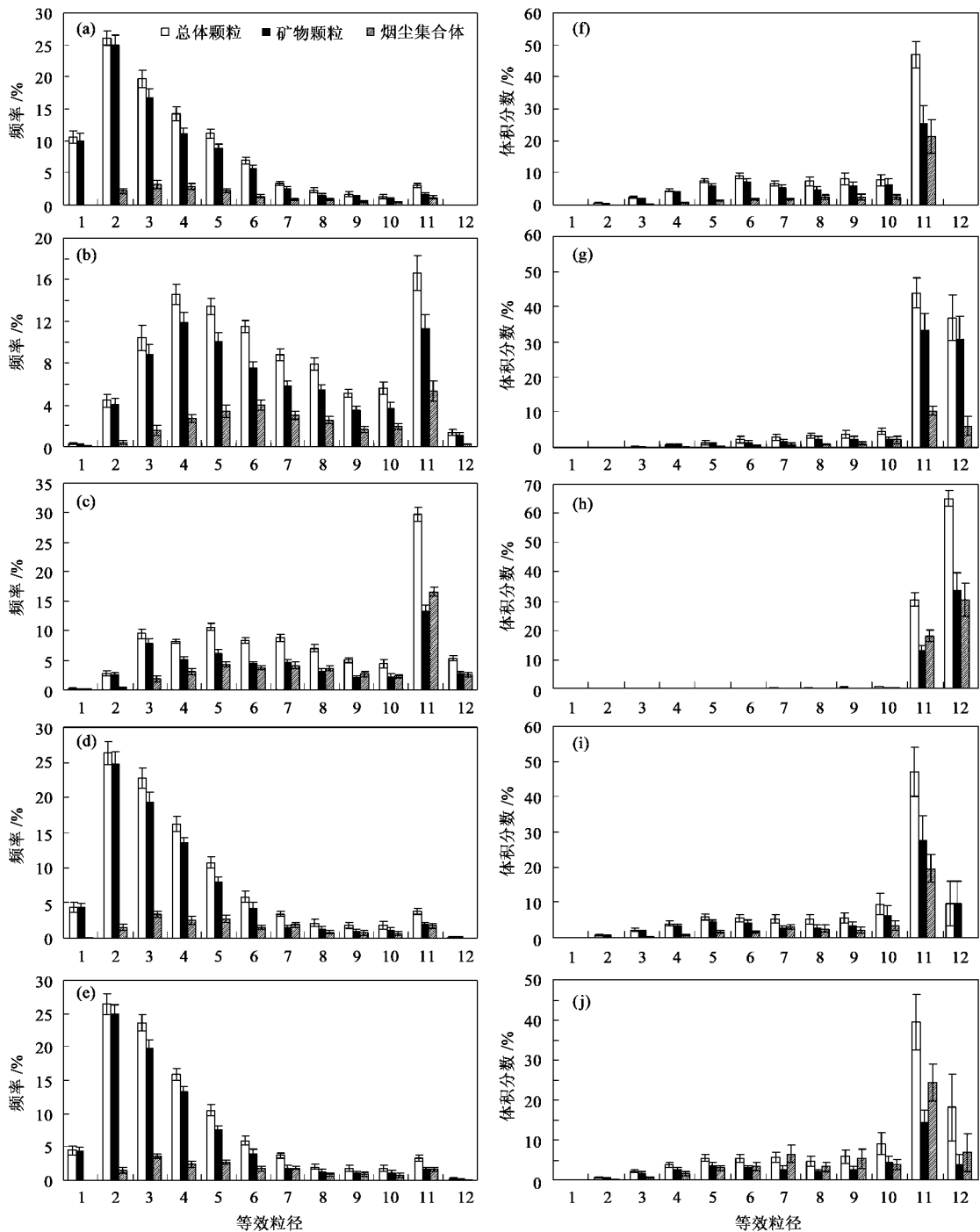
Fig. 2 Morphology of PM_{10} collected in Shanghai in winter of 2004 (scale bar: $1\ \mu\text{m}$)

2.2 粒度分布

在此次上海市可吸入颗粒物样品中飞灰的量非常小(少于 5%),因此在分析统计颗粒物粒度分布时,没有统计飞灰的数据,同时将少量的规则矿物颗粒统计在矿物颗粒内.分析得到的数量和等效体积分布如图 3 所示.

图 3 中显示白天采集的 05015 样品颗粒物中,矿物颗粒的数量呈单峰分布,峰值出现在 $0.1\sim0.2\ \mu\text{m}$.烟尘集合体除了在细颗粒部分 $0.2\sim0.3\ \mu\text{m}$ 出

现一个峰值外,在 $1\sim2.5\ \mu\text{m}$ 范围内也有较多分布;从颗粒物体积-粒度分布可以看出,矿物颗粒和烟尘集合体的体积-粒度分布相似,都呈双峰分布,烟尘集合体的峰值在 $1\sim2.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.6\sim0.7\ \mu\text{m}$,矿物颗粒的峰值在 $1\sim2.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\sim0.6\ \mu\text{m}$.下午采集的 05019 样品颗粒物中矿物颗粒和烟尘集合体的数量呈双峰分布,矿物颗粒峰值分别出现在 $0.1\sim0.3\ \mu\text{m}$ 和 $1\sim2.5\ \mu\text{m}$;烟尘集合体除了在细颗粒部分 $0.2\sim0.3\ \mu\text{m}$ 出现一个峰值外,在 $1\sim2.5\ \mu\text{m}$ 范围内也出



(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别是样品 05015、05016、05018、05019、05020 的数量-粒度分布;(f)、(g)、(h)、(i)、(j)分别是样品 05015、05016、05018、05019、05020 的等效体积-粒度分布
等效粒径 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 分别对应 <0.1 、 $0.1\sim0.2$ 、 $0.2\sim0.3$ 、 $0.3\sim0.4$ 、 $0.4\sim0.5$ 、 $0.5\sim0.6$ 、 $0.6\sim0.7$ 、 $0.7\sim0.8$ 、 $0.8\sim0.9$ 、 $0.9\sim1.0$ 、 $1.0\sim2.5$ 、 $>2.5\mu\text{m}$

图 3 上海市可吸入颗粒物粒度分布

Fig. 3 Chart showing size distribution of PM_{10} collected in Shanghai in winter of 2004

现了峰值.上午采集的 05020 样品颗粒物中烟尘集合体的数量呈双峰分布,在细颗粒部分 $0.2\sim0.3\mu\text{m}$

出现一个峰值外,在 $1\sim2.5\mu\text{m}$ 范围内也出现了较弱的峰值;矿物颗粒呈单峰分布,峰值出现在 $0.1\sim$

0.2 μm . 从颗粒物体积-粒度分布可以看出, 矿物颗粒和烟尘集合体的体积呈双峰分布, 烟尘集合体的主峰在 1 ~ 2.5 μm , 弱峰出现在 0.6 ~ 0.7 μm ; 矿物颗粒的体积主要出现在 1 ~ 2.5 μm , 在 0.4 ~ 0.5 μm 出现另一个峰值.

从样品的体积粒度分布看, 白天所收集的颗粒物较细小, 矿物颗粒和烟尘集合体的体积呈单峰分布, 峰值都出现在 1 ~ 2.5 μm 的范围. 说明数量上, 虽然主要为较细的颗粒物, 但其体积较小, 对质量浓度的贡献较小, 而 1 ~ 2.5 μm 的颗粒物虽然数量较少, 但质量上 1 ~ 2.5 μm 的颗粒物占多数.

在晚上采集的 05016、05018 样品颗粒物中, 矿物颗粒和烟尘集合体的数量呈双峰分布, 矿物颗粒峰值分别出现在 0.3 ~ 0.4 μm (0.4 ~ 0.5 μm) 和 1 ~ 2.5 μm ; 烟尘集合体除了在细颗粒部分 0.5 ~ 0.6 μm (0.4 ~ 0.5 μm) 出现一个峰值外, 在 1 ~ 2.5 μm 范围内也出现了峰值; 从颗粒物体积粒度分布可以看出, 矿物颗粒和烟尘集合体的体积呈单峰分布, 矿物颗粒和烟尘集合体的峰值都出现在 1 ~ 2.5 μm (> 2.5 μm) 等较大的粒径.

从样品的数量-粒度分布和体积-粒度分布分析看, 晚上收集的颗粒物较白天的粗. 与白天的样品比, 矿物颗粒和烟尘集合体的粒度分布有向较大颗粒变化的趋势, 都出现了 > 2.5 μm 的颗粒物.

上海市颗粒物类型的数量和等效体积比例见表 2. 由表 2 可见, 可吸入颗粒物中矿物颗粒数量上占有较大比例, 白天较多, 晚上烟尘数量增多, 矿物颗粒物较多说明上海市冬季受扬尘的影响较重.

表 2 上海市冬季颗粒物类型的数量和等效体积比例

样品	Table 2 Proportion of number and equivalent volume of particles types in winter in Shanghai			
	数量百分比 /%		等效体积百分比 /%	
	矿物颗粒	烟尘	矿物颗粒	烟尘
05015	85	15	64	36
05016	74	26	79	21
05018	55	45	50	50
05019	82	18	88	12
05020	81	19	41	59

3 讨论

在这次分析的样品中, 不同时段采集样品时采集的时间有长有短, 得到的结果有明显的规律性. 从白天采集的样品 05015、05019、05020 的数量粒度和体积粒度分析可知, 所收集的颗粒物较细小, 矿物颗粒物大多较圆滑, 烟尘也比较细小. 而晚上采集的

样品 05016、05018 的数量-粒度分布和体积-粒度分布分析可知, 收集的颗粒物较白天的粗, 有粗大的不规则矿物颗粒物出现, 同时还有一些较小的规则矿物出现, 多呈长方体状.

分析造成这种情况的原因, 可能是白天采样时相对湿度较大, 可溶矿物颗粒发生了溶解, 也可能这些矿物颗粒物来自于远距离的传送, 而不是来源当地地壳, 在输运过程中相互碰撞, 产生磨圆现象; 烟尘集合体也比较细小, 原因可能是白天人们活动频繁, 汽车尾气等产生的烟尘易于扩散, 不容易积聚长大. 而晚上采样时采集的矿物颗粒物可能来自当地地壳来源的扬尘, 也有可能是海盐颗粒, 或者是气态污染物发生反应生成的二次颗粒, 因此大的不规则颗粒和细的规则颗粒都有出现; 收集的矿物颗粒物和烟尘集合体较白天粗的原因可能是由于晚上人的活动减少, 大气较稳定, 污染物不容易扩散, 大气颗粒物彼此发生集聚.

4 结论

(1)2004 年上海市冬季大气可吸入颗粒物主要包括矿物颗粒、烟尘集合体、燃煤飞灰、未燃尽油滴残留等. 矿物颗粒在数量和体积上平均分别占 75% 和 64%, 白天较晚上多; 晚上烟尘数量增多.

(2)上海冬季大气可吸入颗粒物白天和晚上所采样品的形貌和大小有明显的规律性. 细颗粒部分, 白天颗粒物较细小, 矿物颗粒、烟尘集合体的数量分布的峰值分别出现在 0.1 ~ 0.3、0.2 ~ 0.3 μm ; 晚上颗粒物较白天的粗, 矿物颗粒、烟尘集合体的数量分布的峰值分别出现在 0.3 ~ 0.5、0.4 ~ 0.6 μm .

参考文献:

[1] Dockery D W, Pope C A, Xu X P, *et al.* An association between air-pollution and mortality in 6 United States cities[J]. New England Journal of Medicine, 1993, **329**: 1753 ~ 1759.

[2] Schwartz J. What are people dying of on high air pollution days[J]. Environmental Research, 1994, **64**: 26 ~ 35.

[3] Pope C A. Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards[J]. Aerosol Science and Technology, 2000, **32**: 4 ~ 14.

[4] Mavrocordatos D, Kaegi R, Schmatloch V. Fractal analysis of wood combustion aggregates by contact mode atomic force microscopy[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 5653 ~ 5660.

[5] Osier M, Oberdorste G. Intratracheal inhalation vs intratracheal instillation: differences in particle effects[J]. Fundamental and Applied Toxicology, 1997, **40**: 220 ~ 227.

[6] Ferin J, Oberdorster G, Soderholm S C, *et al.* Pulmonary tissue access of ultrafine particles[J]. Journal of Aerosol Medicine — Deposition Clearance and Effects in the Lung, 1991, **4**: 57 ~ 68.

- [7] Oberdorster G. Airborne pollutants and acute health effects[J]. Lancet, 1995, **345**: 799 ~ 800.
- [8] Ye Boming, Ji Xueli, Yang Haizhen, *et al.* Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 499 ~ 510.
- [9] Yang Fumo, Ye Boming, He Kebin, *et al.* Characterization of atmospheric mineral components of PM_{2.5} in Beijing and Shanghai, China[J]. Science of the Total Environment, 2005, **343**: 221 ~ 230.
- [10] 仇志军,王基庆,郭盘林,等.上海市钢铁工业单颗粒分析[J]. 核技术,2001,**24**(6): 461 ~ 467.
- [11] 张元勋,王荫淞,钱银娥,等.上海环境样本库的建立和发展[J]. 核技术,2001,**24**(1): 69 ~ 72.
- [12] 李爱国,童永彭,倪新伯,等.空气含铁悬浮颗粒的穆斯堡尔研究[J]. 中国环境科学,2001,**21**(3): 198 ~ 202.
- [13] 张桂林.用核分析技术研究上海市空气和水环境污染[J]. 核技术,2001,**24**(9): 727 ~ 733.
- [14] Chen Jianmin, Tan Mingguang, Li Yulan, *et al.* A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 1245 ~ 1253.
- [15] Li X, Guo P, Wang J, *et al.* Preliminary studies on the source of PM₁₀ aerosol particles in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **210**: 412 ~ 417.
- [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] Shi Zongbo, Shao Longyi, Jones TP, *et al.* Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001 [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4097 ~ 4108.
- [18] 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[J]. 电子显微学报,2004, **23**(5): 589 ~ 594.
- [19] 赵厚银,邵龙义,王延斌,等.北京市冬季室内空气 PM₁₀ 微观形貌及粒度分布[J]. 中国环境科学,2004,**24**(4): 505 ~ 508.
- [20] Fernandes M B, Skjemstad J O, Johnson B B, *et al.* Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features [J]. Chemosphere, 2003, **51**: 785 ~ 795.
- [21] Colbeck I, Atkinson J Y. The morphology and optical properties of soot produced by different fuels[J]. Journal of Aerosol Sciences, 1997, **28**: 715 ~ 723.
- [22] Weingartner E, Burtscher H, Baltensperger U. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(15): 2311 ~ 2327.
- [23] Bérubé K 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.
- [24] 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.