

雾过程对北京市大气颗粒物理化特征的影响

时宗波¹, 贺克斌^{1*}, 陈雁菊¹, 杨复沫², 张洁¹, 刘燕¹, 马永亮¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国科学院研究生院地球科学学院, 北京 100049)

摘要: 为了解北京市雾中发生的气溶胶物理化学过程, 分别在雾和非雾期间采集了大气颗粒物样品, 并使用扫描电子显微镜和 X-射线能谱仪分析了所采集的大气颗粒物的微观形貌、粒度分布和化学组成。晴天低污染期间采集的样品中单个颗粒物主要由一次排放的碳粒聚集体和球形飞灰组成; 沙尘期间主要由矿物颗粒和碳粒聚集体组成; 而在雾期间则出现了大量的由液相反应生成的长条状 Ca-K-S 颗粒以及主要由硫酸盐所组成的似圆状颗粒。本研究中, 雾期间大气中 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上颗粒物的数浓度较晴天低污染期间高 5~8 倍。此外, 非雾期间大气颗粒物数浓度随着粒度的增加而降低, 而雾期间则在 $0.4\ \mu\text{m}$ 附近出现了新模态。结果表明, 雾中活跃的大气非均相反应极大地改变了颗粒物的形貌、化学组成、粒度分布等特性。

关键词: 粒度分布; 数量浓度; 液相反应; 气溶胶

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0551-06

Influence of Fog Processes on Characteristics of Individual Particles in the Urban Atmosphere of Beijing

SHI Zong-bo¹, HE Ke-bin¹, CHEN Yan-ju¹, YANG Fu-mo², ZHANG Jie¹, LIU Yan¹, MA Yong-liang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Earth Sciences, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The purpose of this study is to investigate the effect of fog processes on the physical and chemical properties of aerosol particles in an urban atmosphere. Atmospheric particles were collected in the urban atmosphere of Beijing during fog and non-fog episodes. The morphology, size and elemental composition of individual particles were characterized using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). EDX analysis showed that elongated particles were composed of Ca-K-S or Ca-S, and most sub-round particles contained sulfur. Large amounts of elongated and sub-round particles were identified in the samples collected during fog episodes, and they were rarely detected in the samples collected during non-fog episodes. This suggests that the high relative humidity in the fogs facilitated the formation of elongated and sub-round particles. Number concentrations of particles larger than $0.2\ \mu\text{m}$ were about 5 to 8 times higher during the fog episodes. In addition, a new mode around $0.4\ \mu\text{m}$ appeared in number size distribution of particles during the fog episodes. These results indicate that heterogeneous reactions in the fogs could greatly change the chemical and physical properties of particles.

Key words: size distribution; number concentration; aqueous reaction; aerosol

城市大气中的雾天气常常伴随着严重的大气污染。著名的伦敦 1952 年烟雾事件和比利时 1930 年 Meuse 谷烟雾事件对人体健康产生了严重的影响, 导致了成百上千的居民死亡^[1, 2]。由于特殊地理位置和气象条件, 北京市经常发生雾事件^[3], 尤其是在秋冬季节^[4]。北京市的大雾天气对城市交通以及人民生活产生了严重影响。

研究表明, 雾过程对大气颗粒物的物理化学特征有重要的影响。雾过程会导致大气颗粒物及其中的水溶性成分浓度的增加, 如 Pandis 等^[5]报道, 在洛杉矶 1 次典型的 2 h 辐射雾中, 气溶胶中硫酸盐的浓度增加了 2 倍。雾过程还会影响大气颗粒物的粒度分布, 如云雾中 S(IV) 的液相氧化可能会导致硫酸盐液滴模态 ($\sim 0.7\ \mu\text{m}$) 的出现^[6, 7]。此外, 云雾过程可能会导致内部混合颗粒物、二次有机化合物和超细颗粒物的生成^[8~10]。

我国学者对北京市大气颗粒物的化学组成^[11, 12]、粒度分布^[13~15]等物理和化学特征进行了大量的研究, 但是到目前为止对雾中大气成分的研究还比较少见。最近, 王跃思等^[16]发现北京市阴雾天气大气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯的含量较非雾天气高 2~3 倍; Sun 等^[17]报道, 在北京霾雾天气条件下大气 $\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学直径 $\leq 2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物) 中水溶性离子的浓度是非霾雾天气下的 10 倍以上。这些结果说明了北京市雾天气可能对二次颗粒物的形成有重要影响。但是, 迄今为止还没有见到有关雾过程对颗粒物的形貌、数量浓度、粒度分布等特征影响的报道, 特别是目前对雾中发生的气溶胶物理化学

收稿日期: 2007-04-06; 修订日期: 2007-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20477020); 国家杰出青年基金项目 (20625722)

作者简介: 时宗波 (1976~), 男, 博士, 主要研究方向为大气环境, E-mail: shizongbo@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hekb@tsinghua.edu.cn

过程的了解还非常缺乏.本研究对比分析了雾和非雾期间单个大气颗粒物的物理化学特征,从而为了解雾过程对大气颗粒物特性的影响,进而探究雾中发生的气溶胶物理化学过程提供依据.

1 材料与方法

选择 5 个典型时期采集 PM₁₀ (空气动力学直径 < 10 μm 的颗粒物)样品.采样系统主要由 PM₁₀ 切割器(美国 R&P 公司)、转子流量控制器和 Gast 泵组成,采样滤膜为直径 47mm 聚碳酸酯滤膜(Millipore).表 1 给出了所有样品的采样时间、采样期间气象条件等信息.其中样品 S1 和 S2 采集于天气晴朗的低污染期间;S3 和 S4 采集于雾期间;S5 采集于沙尘期间.采样流量为 16.7L/min.所有样品均采集于北京市海淀区清华大学校内二层楼顶.该采样点在以前的研究中已经有过详细介绍^[11].

表 1 样品信息以及采样期间的地面气象条件、颗粒物的数浓度以及 PM₁₀ 的质量浓度

Table 1 Summary of sampling time, surface weather conditions, particle number concentrations, and PM₁₀ mass concentrations

样号	天气	采样日期	采样时间	累计采样时间/h	温度/℃	湿度/%	风速/m•s ⁻¹	风向	> 0.2 μm 颗粒数/个•cm ⁻³	当日 PM ₁₀ 浓度 ¹⁾ /μg•m ⁻³
S1	非采暖期低污染	2004-04-14	09:30 ~ 14:30	5	21	35	2.6	SW	282	92
S2	采暖期低污染	2005-01-15	20:20 ~ 22:40	2.3	6.5	54	0.8	WEW	205	68
S3	雾	2004-10-08	09:00 ~ 09:30	0.5	13	95	0.5	NE	1 062	445
S4	雾	2004-12-15	08:00 ~ 08:30	0.5	6.6	90	0.3	NE	1 734	358
S5	沙尘	2005-04-28	11:00 ~ 12:10	1.2	24	17	2.6	NNE	24	402

1)PM₁₀ 质量浓度来自 <http://www.bjepb.gov.cn>

粒分为链状、球形、似圆状、长条状、粗粒不规则状、其它等 6 种类型(图 1).链状颗粒[图 1(a)]为碳粒聚集体^[14, 15, 18~20],其主要成分是 C,来自于燃烧源排放,包括汽车尾气^[19]、燃油排放和生物质燃烧^[21]等.在某些燃烧条件下,燃煤也可能会释放出链状颗粒^[15].球形颗粒[图 1(b)]为灰灰,主要来源于燃煤和生物质燃烧^[15, 21].EDX 分析表明它们是由 Si/Al 或 C 所组成.似圆状颗粒[图 1(c)]类似于球形颗粒,但是表面不光滑,且通常不是典型的球形形态,其主要成分为硫酸盐,有时为有机物.长条状颗粒[图 1(d)]由 Ca-K-S 或 Ca-S 组成.粗粒不规则状颗粒(> 1 μm)[图 1(e)]主要为矿物颗粒,其中少量为生物碎屑.它们主要来源于风起扬尘、建筑扬尘、道路扬尘、工业破碎过程等.不属于上述 5 类的颗粒均归为其它类[图 1(f)],主要由盐类和有机气溶胶所组成,其中少量为土壤尘.

2 结果与分析

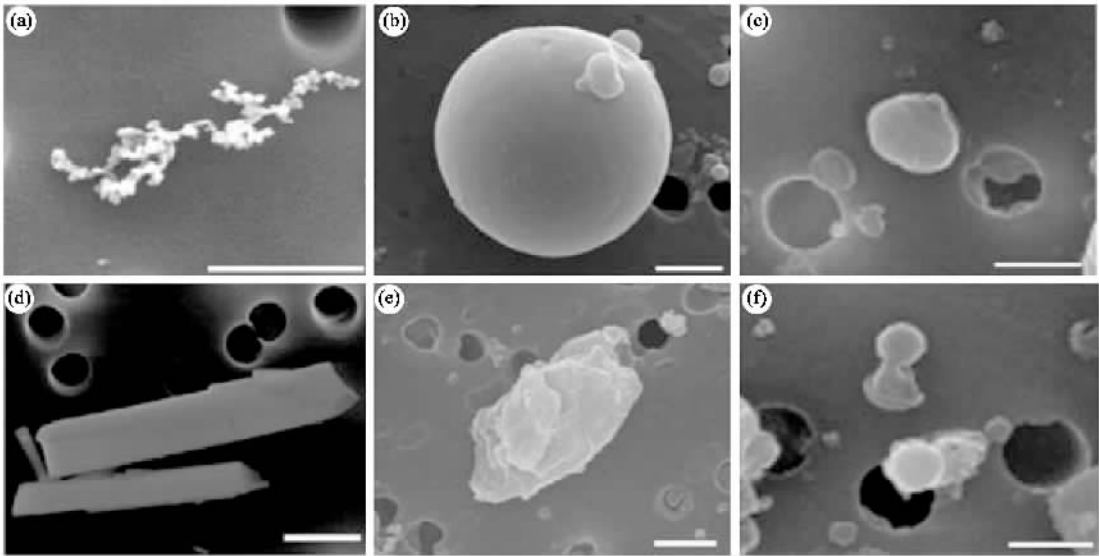
2.1 晴天低污染期单颗粒的特征

剪取 PM₁₀ 滤膜样品的 1/10 左右,使用导电胶带将剪下的样品粘贴到铝制扫描电子显微镜(SEM)样品桩上.在高真空下,使用多用途镀膜仪(美国 Gantan 公司)在样品表面镀一层 20 nm 左右的 Au/Pd 合金以进行形貌分析,镀 10 nm 左右的 Au/Pd 合金进行成分分析.使用场发射扫描电子显微镜(FESEM,美国 FEI 公司)获取每一个样品的数字图像.形貌分析的电镜工作条件是 Spot Size 3,工作距离 6.5 mm 左右,工作电压为 10 kV.使用薄窗 X 射线能谱仪(EDX)分析单个颗粒物的元素组成.该探测器可以定性识别 N 元素.使用自主开发的大气颗粒物图像分析系统,基于单个颗粒物在滤膜上的投影面积估算其直径;并通过统计分析得到颗粒物的数浓度.考虑到图像分辨率的限制,本研究仅统计直径 > 0.2 μm 颗粒的数浓度.

基于单个颗粒的形貌,将北京市大气中的单颗

采暖期晴天低污染期间采集的 PM₁₀ (S2)样品的典型形貌如图 2(a)示.从中可以识别的颗粒类型包括链状、球形和粗粒不规则状颗粒等. > 0.2 μm 的颗粒数浓度总体上随着粒度的增加而降低,且绝大部分 < 1 μm(图 3). > 0.2 μm 的颗粒物的数浓度为 205 个•cm⁻³,其中链状颗粒的数量最多,为 104 个•cm⁻³,含量达 50.5%;球形颗粒的数浓度为 26 个•cm⁻³,含量为 12.9%;粗粒不规则状颗粒的含量为 2.8%(图 4);似圆状颗粒极少见.

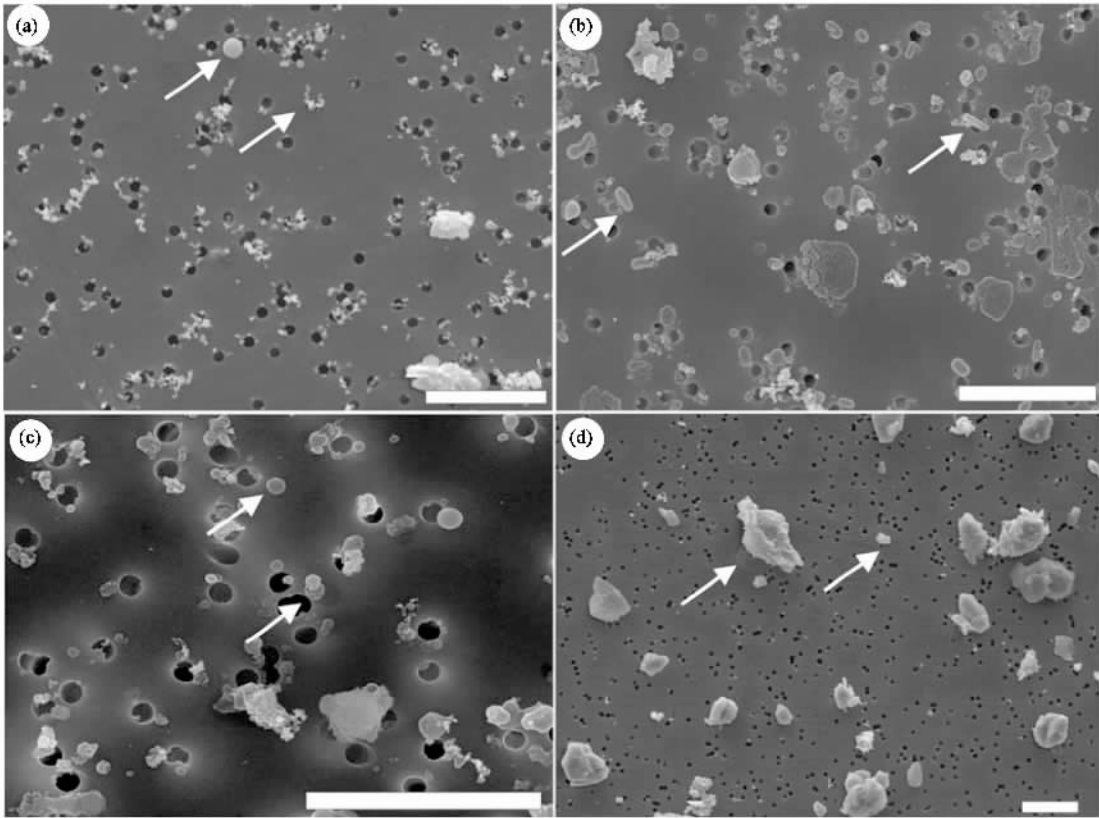
非采暖期晴天清洁日大气 PM₁₀ (S1)样品中含有链状、粗粒不规则状和球形颗粒等(图未显示). > 0.2 μm 的颗粒数浓度随着粒度的增加而降低,其中绝大多数颗粒 < 1 μm(图 3). > 0.2 μm 的颗粒数浓度为 282 个•cm⁻³,其中链状颗粒的数量最多,为 139 个•cm⁻³,数量百分比达 49.4%(图 4);球形颗粒的数浓度为 17 个•cm⁻³,含量为 6.0%;粗粒不规则状颗粒的含量为 0.8%(图 4);同样,似圆状颗粒极少见.



(a) 链状, 为碳粒聚集体, 主要由 C 组成; (b) 球形颗粒, 主要为飞灰, 由 Si/Al 或 C 组成; (c) 似圆状, 主要为含 S 颗粒, 部分为含 C 颗粒; (d) 长条状, 主要由 S-Ca-K 和 S-Ca 所组成; (e) 粗粒不规则状, 主要为矿物尘; (f) 其它. 比例尺: 0.5 μm

图 1 不同类型颗粒物的微观形貌

Fig.1 Morphology of different types of individual particles



(a) 晴天低污染期(样品 S2), 箭头分别代表球形(上)和链状(下)颗粒; (b) 雾期间(样品 S3), 箭头代表长条状颗粒; (c) 雾期间(样品 S4); 箭头代表似圆状颗粒; (d) 沙尘期间(样品 S5); 箭头代表不规则状沙尘颗粒. 比例尺: 5 μm

图 2 雾和非雾期间大气颗粒物形貌的对比

Fig.2 SEM images of PM_{10} samples collected during fog and non-fog episodes

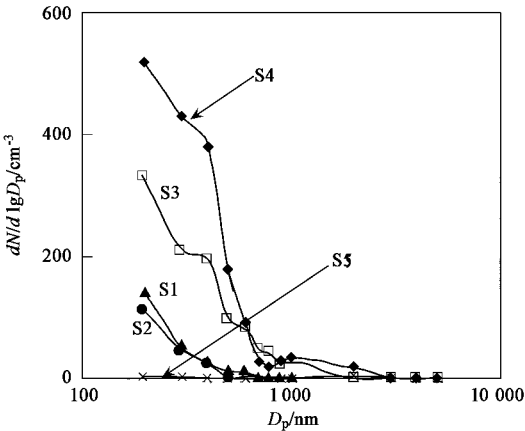


图 3 雾和非雾期间大气颗粒物的粒度分布的对比
Fig.3 Number size distributions of particles during fog and non-fog episodes

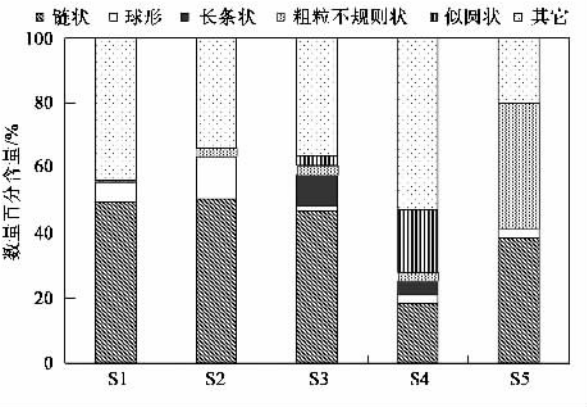


图 4 雾和非雾期间大气 PM₁₀ 中不同类型颗粒的含量
Fig.4 Number percentages of different types of particles in PM₁₀ samples collected during fog and non-fog episodes

2.2 雾期间单颗粒物的特征

2004-10-07 ~ 2004-10-09 北京市出现了持续大雾天气. 在 2004-10-08 采集的 PM₁₀ 样品(S3)的典型形貌显示在图 2(b)中. 从中可以识别出链状、长条状、似圆状以及粗粒不规则状颗粒等. 此次雾期间颗粒物数浓度粒度分布在 0.4 μm 附近出现了一个新模态(图 3), 这在非雾期间采集的样品(S1 和 S2)中均未发现. 雾中 > 0.2 μm 的颗粒物的数浓度大幅度增加, 达到 1 062 个·cm⁻³, 其中链状颗粒的数量为 497 个·cm⁻³, 占 46.8%(图 4); 长条状颗粒的数浓度为 105 个·cm⁻³, 含量为 9.9%; 似圆状颗粒的数浓度为 48 个·cm⁻³, 含量为 4.6%.

在 2004-12-15 日北京又发生了一次大雾. 在此次雾期间采集的大气 PM₁₀ 样品(S4)的典型形貌显示在图 2(c)中. 从中可识别出链状、长条状、似圆状

以及粗粒不规则状颗粒等. > 0.2 μm 的颗粒物的数浓度总体上随着粒度的增加而降低, 但是在 0.4 μm 附近出现新模态(图 3). 此次雾期间大气中 > 0.2 μm 的颗粒物数浓度达到 1 734 个·cm⁻³, 其中链状颗粒的数浓度为 319 个·cm⁻³, 数量百分比达到 18.4%(图 4); 似圆状颗粒的数浓度为 383 个·cm⁻³, 含量为 22.1%; 长条状颗粒的数浓度为 74 个·cm⁻³, 含量为 7.3%.

2.3 沙尘天气单颗粒物特征

沙尘天气是北京市另外一种对空气质量产生严重影响的天气条件. 在沙尘期间采集的大气 PM₁₀ 的典型形貌显示在图 2(d)中. 可以看出, 其中最典型的颗粒物就是粗粒不规则状颗粒, 但是也可以见到粒度相对较细的链状和球形颗粒. 颗粒数量浓度总体上随粒度增加呈降低趋势(图 3). 沙尘期间大气中 > 0.2 μm 颗粒的数浓度相对较低, 仅为 24 个·cm⁻³, 其中链状和粗粒不规则状颗粒的数量均为 9 个·cm⁻³, 各占 38.5%(图 4). 虽然 PM₁₀ 的质量浓度很高(表 1), 但是颗粒物的数浓度相对较低, 表明 PM₁₀ 质量浓度的增加主要是由粒度相对较大的矿物颗粒所导致.

3 讨论

已有的研究结果表明, 雾天气条件有利于长条状颗粒的形成. Liu 等^[22]推测 Ca-K-S 颗粒可能是云中液相反应形成的, 但是并没有提供直接的证据. 本研究的结果显示, 典型的 Ca-K-S 颗粒中 Ca:K:S 的峰高比近似等于 1:1:2(图 5), 和吕森林等^[23]通过 X 射线衍射分析识别出的物相 K(NH₄)Ca(SO₄)₂·H₂O 中 Ca:K:S 的摩尔比类似. Ca-K-S 颗粒中含有 N 元素(图 5), 进一步说明了该类颗粒可能以 K(NH₄)Ca(SO₄)₂·H₂O 的形式存在. 如果这些颗粒物中确实含有氨离子, 那么只能通过液相反应来解释该物相的形成, 因为在颗粒物表面化学反应机制中, 碱性物质如 Ca 会排斥氨离子^[24]. 另外, 雾本身就是一种低空的云. 因此, 本研究的结果更直接地表明了这些颗粒是通过液相反应生成的.

在 2 次雾期间的 PM₁₀ 中还发现了大量的在其它时期很少见的似圆状颗粒物. 一次颗粒物如碳粒聚集体在进入大气以后在几小时以内就可能成为吸湿性颗粒^[25]. 大气中本身也存在通过气粒转化而来的二次颗粒物. 这些吸湿性颗粒物在大气相对湿度 > 90% 的时候会发生潮解而吸收一定量的水分. 在这

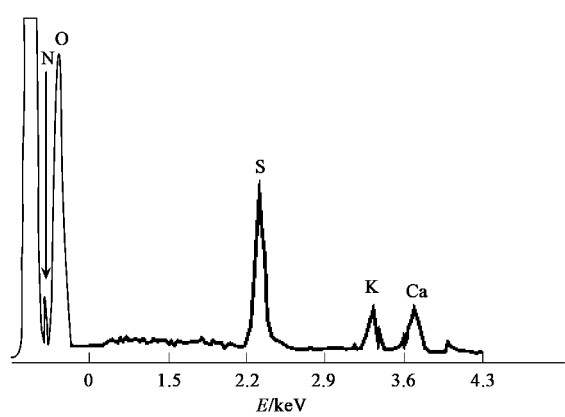


图 5 长条状 Ca-K-S 颗粒的典型 X-射线能谱图

Fig.5 A typical EDX spectrum of an elongated Ca-K-S particle

些颗粒物的表面,气粒转化过程将不再受表面反应控制,而是受体积反应控制^[26].因此,可以确定这些似圆状颗粒的形成和液相反应密切相关.此外,雾期间大气颗粒物的数量分布在 0.4 μm 附近出现新模态.它们很可能是已潮解的凝结模态颗粒物内部液相反应生成的二次颗粒物^[26, 27].由于在该模态的颗粒物主要由似圆状颗粒所组成,所以该模态的出现进一步说明了液相反应对于这些似圆状颗粒的形成起到重要的作用.

本研究中,雾期间大气颗粒的数浓度远大于非雾期间的浓度.由于雾期间大气颗粒物主要是由吸湿性成分所组成的^[17],大气中的大量水蒸气凝结到这些细颗粒表面会起到降低大气相对湿度的效果.例如,2004-10-08 雾期间小时平均相对湿度为 95%,而 2004-12-15 雾期间则仅为 90%.在这样的湿度条件下,这些细颗粒的直径虽然可能增长 2 倍以上,但是远未达到湿沉降所需要的临界直径^[8, 28].因此,数量巨大的大气细颗粒物抑制了湿沉降的发生.这可能是北京市一旦发生大雾时严重的大气污染通常要持续相当长一段时间的原因之一.

4 结论

(1) 北京市大气中的单颗粒类型包括为链状、球形、似圆状、长条状、粗粒不规则状等 6 种类型.其中长条状颗粒由 Ca-K-S 或 Ca-S 所组成,主要是通过液相反应生成的;似圆状颗粒主要由硫酸盐和有机物所组成,液相反应在其形成过程中起到重要作用.

(2) 本研究中,雾期间 $>0.2 \mu\text{m}$ 的颗粒物数浓度是晴天低污染期间的 5~8 倍、是沙尘期间的 40~

70 倍.

(3) 雾期间大气颗粒物的数量粒度分布在 0.4 μm 附近出现了新模态.

(4) 雾天气条件有利于长条状和似圆状颗粒物的生成.

(5) 雾中的大气颗粒物,特别是那些吸湿性颗粒物数浓度的大幅度增加会导致大气中水分不足,雾滴无法达到湿沉降的临界直径,从而引起大气颗粒物浓度的进一步升高.

参考文献:

[1] Logan W P D. Mortality in the London fog incident, 1952 [J]. Lancet, 1953, 1(7): 336-338.

[2] Nemery B, Hoe P H M, Nemmer A. The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster [J]. Lancet, 2001, 357: 404-408.

[3] 王继志,徐祥德,杨元琴.北京城市能见度及雾特征分析[J].应用气象学报,2002,13(S1): 160-169.

[4] 孟燕军,王淑英,赵习方.北京地区大雾日大气污染状况及气象条件分析[J].气象,2000,26(3): 40-43.

[5] Pandis S N, Pilinis C, Seinfeld J H. The smog-fog-smog cycle and acid deposition [J]. J Geophys Res, 1990, 95D: 8489-8500.

[6] Choularton T W, Colville R N, Bower K N, et al. The Great Dun Fell Cloud Experiment 1993: an overview [J]. Atmos Environ, 1990, 31: 2393-2405.

[7] O'Dowd C D, Lowe J A, Smith M H. Observations and modeling of aerosol growth in marine stratocumulus—case study [J]. Atmos Environ, 1999, 33: 3053-3062.

[8] Pruppacher H R, Jaenicke R. The processing of water vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate [J]. Atmos Res, 1995, 38: 283-295.

[9] Yin Y, Wurzer S, Levin Z, et al. Interactions of mineral dust particles and clouds: effects on precipitation and cloud optical properties [J]. J Geophys Res, 2002, 107D, 4724, doi:10.1029/2001JD001544.

[10] Blando J D, Turpin B J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility [J]. Atmos Environ, 2000, 34: 1623-1632.

[11] He K, Yang F, Ma Y, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmos Environ, 2001, 35: 4954-4970.

[12] Hu M, Zhou F, Shao K, et al. Diurnal variations of aerosol chemical compositions and related gaseous pollutants in Beijing and Guangzhou [J]. J Environ Sci Health, 2002, A37(4): 479-488.

[13] Zhang R, Wang M, Fu J. Preliminary research on the size distribution of aerosols in Beijing [J]. Adv Atmos Sci, 2001, 18: 225-230.

[14] 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.

[15] Shi Z, Shao L, Jones T P, et al. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air site in Beijing, 2001 [J]. Atmos Environ, 2003, 37: 4097-4108.

- [16] 王跃思,周立,王明星,等. 北京大气中可形成气溶胶的有机物——现状及变化规律的初步研究[J]. 气候与环境研究, 2000, **5**: 13-19.
- [17] Sun Y, Zhuang G, Tang A, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-Fog episodes in Beijing [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 3148-3155.
- [18] Buseck P R, Posfai M. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment [J]. PNAS, 1999, **96**: 3372-3379.
- [19] BeruBe K A, Jones T P, Williamson B J, *et al.* Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for assessing biological activity [J]. Atmos Environ, 1999, **33**: 1599-1614.
- [20] 时宗波,邵龙义,李红,等. 北京市西北城区取暖期环境大气中 PM₁₀的物理化学特征[J]. 环境科学, 2002, **23**(1): 30-34.
- [21] Posfai M, Gelencser A, Simonics R, *et al.* Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning [J]. J Geophys Res, 2004, **109**, D06213, doi:10.1029/2003JD004169.
- [22] Liu X, Zhu J, Van Espen P, *et al.* Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: Formation of composite sulfate of calcium and potassium [J]. Atmos Environ, 2005, **39**: 6909-6918.
- [23] 吕森林,邵龙义,吴明红,等. 北京城区可吸入颗粒物(PM₁₀)的矿物学研究[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(2): 129-132.
- [24] Tang Y, Carmichael G M, Seinfeld J H, *et al.* Three-dimensional simulations of inorganic aerosol distributions in east Asia during spring 2001[J]. J Geophys Res, 2004, **109**, D19S23, doi:10.1029/2003JD004201.
- [25] Riemer N, Vogel H, Vogel B. Soot aging time scales in polluted regions during day and night[J]. Atmos Chem Phys, 2004, **4**: 1885-1893.
- [26] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998. 684-692, 816-821.
- [27] Shi Z, Zhang D, Ji H, *et al.* Modification of soot by volatile species in an urban atmosphere[J]. Science of the Total Environment, 2008, **389**(1): 195-201.
- [28] Rosenfeld D. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution [J]. Science, 2000, **287**: 1793-1796.