

澳门夏季大气颗粒物单颗粒微观形貌分析

杨书申^{1,2}, 邵龙义^{1*}, 王志石³, 邓宇华³, 沈蓉蓉¹, 李卫军¹

(1. 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系, 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中原工学院环境工程系, 郑州 450007; 3. 澳门大学科技学院, 澳门)

摘要:应用高分辨率场发射扫描电镜(FESEM)和图像分析技术,研究了澳门地区夏季(2007年7月)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,澳门可吸入颗粒物中,烟尘集合体和矿物颗粒普遍存在;矿物颗粒为不规则状,烟尘集合体有链状、蓬松状等形态;烟尘集合体在数量上平均分别约占30%~40%,矿物颗粒在数量上平均分别约占20%,烟尘集合体颗粒较多说明澳门夏季受机动车尾气影响较重。澳门大气PM₁₀的等效粒径主要分布在0.2~0.4 μm范围内,主要为较细粒子。颗粒物种类有明显的地点差异,交通繁忙的高士德马路路口以烟尘集合体居多(平均47%),且其粒径在较宽范围内都有分布(0.1~0.8 μm);隧道内亦以烟尘集合体的比例较大,可高达59%;货运码头采样点以矿物颗粒较多。

关键词:可吸入颗粒物;图像分析;场发射扫描电镜(FESEM);澳门;珠江三角洲

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)05-1514-06

Investigations of Microscopic Morphology of Individual Inhalable Particulates in Macao in Summer

YANG Shu-shen^{1,2}, SHAO Long-yi¹, WANG Zhi-shi³, TANG U-wa³, SHEN Rong-rong¹, LI Wei-jun¹

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Department of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Department of Environmental Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou 450007, China; 3. Faculty of Science and Technology, University of Macao, Macao, China)

Abstract By means of high resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) and image analysis (IA), microscopic morphologies and the number-size and volume-size distributions of different types of individual inhalable particles collected in Macao in summer of 2007 were investigated. The results showed that the soot aggregates and mineral particles were ubiquitous in the PM₁₀ of Macao in July, 2007. The mineral particles mostly showed an irregular morphology and the soot aggregates displayed chain-like and fluffy morphology. The soot aggregates accounted for approximately 30%-40% in average by number, and the mineral particles accounted for approximately 20%. The relatively higher percentages of more soot aggregates implied that emission from motor vehicle exhausts was serious in Macao during summer. The number-size distributions revealed that the majority of the particles in PM₁₀ of Macao were fine particles, with the equivalent diameter being concentrated in a range from 0.2-0.4 μm. A distinct spatial difference existed in the types of particles collected at different sampling sites. Soot particles dominated the busy transportation sites and the tunnel site, while the mineral particles had a higher proportion at the dock site.

Key words: inhalable particulate(PM₁₀); image analysis(IA); field emission scanning electron microscopy (FESEM); Macao; Pearl Delta

大气颗粒物污染与健康效应之间的关系已被有关流行病学研究所证实^[1-3],燃烧过程释放的细颗粒物对心血管疾病和死亡率有重要影响^[3]。颗粒物的物理性能,如数量、尺寸、或形状能决定颗粒物的毒性^[4],等效粒径较小的颗粒物比大颗粒物具有更大的破坏性已经得到证明^[5-7]。

澳门位于珠江三角洲河口,属亚热带气候,同时亦具温带气候的特性^[8]。澳门大气总体污染情况不算严重,但在一些污染源较集中的地点,如主要交通要道,问题则较为突出,具体表现在悬浮粒子的浓度及汽车排放废气等,这些问题受到了澳门特别行政区的重视。已有不少对澳门大气污染进行的研究,取得

了不少成果^[9-16],但目前对澳门大气颗粒物物理化学性质缺乏系统的研究^[17]。本研究对澳门大气可吸入颗粒物的微观形貌特征及粒度分布特征进行分析,以深入了解澳门大气颗粒物的主要来源及其变化。

1 材料与方法

1.1 采样

收稿日期:2008-05-16;修订日期:2008-09-15

基金项目:澳门科技发展基金项目(023/2006/A);国家自然科学基金项目(40575065);教育部科技创新工程重点项目培育资金项目(705022)

作者简介:杨书申(1966~),男,博士,教授,主要研究方向为大气颗粒物污染, E-mail: yangss@zzti.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

2007 年 7 月 8~12 日分别在澳门不同功能区采集了颗粒物样品. 样品分 2 种, 一种用 Minivol 小流量便携式采样仪采集 PM_{10} 样品, 使用直径 47 mm 的聚碳酸酯滤膜(见表 1); 另一种为自制的小型颗粒物采样仪, 可以采集透射电镜(TEM)样品. 采样过程中记录当时的天气情况. 从采集样品的质量浓度可以看出, 不同功能区的大气颗粒物污染情况相差非常大, 交通要道的空气污染情况比较严重, 在松山隧道内污染最为严重.

表 1 采样信息

Table 1 Sampling information

样品编号	天气	日期/月-日	采样地点	质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
7-5	晴	07-08	澳门大学	47
7-6	晴	07-08	澳门大学	24
7-7	晴	07-09	高士德马路	100
7-8	晴	07-09	澳门大学	27
7-9	晴	07-09	澳门大学	22
7-10	晴	07-10	气象局	33
7-11	晴	07-11	松山隧道	400
7-12	晴	07-11	松山隧道	—
7-13	晴	07-11	中山公园	—
7-14	晴	07-11	货运码头	200
7-15	晴	07-11	澳门大学	26

1.2 实验室分析

对采集样品后的聚碳酸酯滤膜和透射电镜微栅进行了场发射扫描电镜(FESEM)分析和 X 射线能谱分析(EDX)分析, 以分别获得颗粒物的微观形貌、粒径等信息和颗粒物元素组成信息. 场发射电镜分析

在日本 JEOL JSM 6700F 型场发射扫描电镜上进行, 加速电压为 5.0 kV. 采用中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室的图像处理和分析系统对所得到的颗粒物的 FESEM 图像进行分析. 电镜和图像分析的具体步骤可参见文献[18~21].

2 结果与讨论

高分辨率 FESEM 图像可以清晰地显示亚微米级的颗粒尺寸和微观形貌^[22], 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. 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, 判断出澳门大气可吸入颗粒物主要包括烟尘集合体(soot aggregates)、矿物颗粒(mineral particle)、有机颗粒及焦油球(organic particles and tar ball)及一些不能判断类型的未定颗粒物(unidentified particle)等.

2.1 烟尘集合体

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、蓬松状等(图 1), 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, 也可能是不同来源的烟尘在大气中发生了碰并、“吸湿”作用, 导致形貌发生了改变^[18]. 蓬松状的烟尘集合体主要由汽车尾气产生^[23], 在澳门, 烟尘集合体的来源主要是机动车尾气排放; X 射线能谱(EDX)分析表明, 其主要成分是碳.

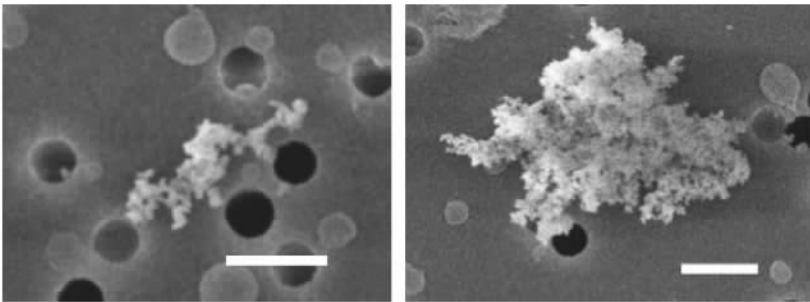


图 1 澳门大气中的烟尘集合体的 FESEM 像(比例尺 1 μm)
Fig.1 FESEM images of soot aggregates in Macao air

2.2 矿物颗粒

在扫描电镜下, 矿物颗粒的外表呈 2 种形状, 一种呈不规则形状, EDX 分析表明其主要成分是 Si、Al、Ca、K、S、Fe 等, 可能为粘土矿物颗粒等, 主要来自于自然来源, 主要包括风沙和道路、建筑扬尘; 另一种规则的矿物颗粒一般认为是二次大气化学反应生成的, 长条状规则颗粒一般为石膏, 较多石膏的存

在, 反映了较严重的 SO_2 污染(图 2). 规则矿物的另一种来源是海盐溅射, 但海盐颗粒的形状有特点, 多为规则的立方体^[23], 在本研究中没有发现.

2.3 有机颗粒及焦油球

在澳门采集的颗粒物中, 有较多的较圆滑颗粒, 呈椭球状, 与其他研究^[18]中的飞灰有一定区别(图 3), 能谱分析表明这些颗粒主要是碳, 这与 Pósfai

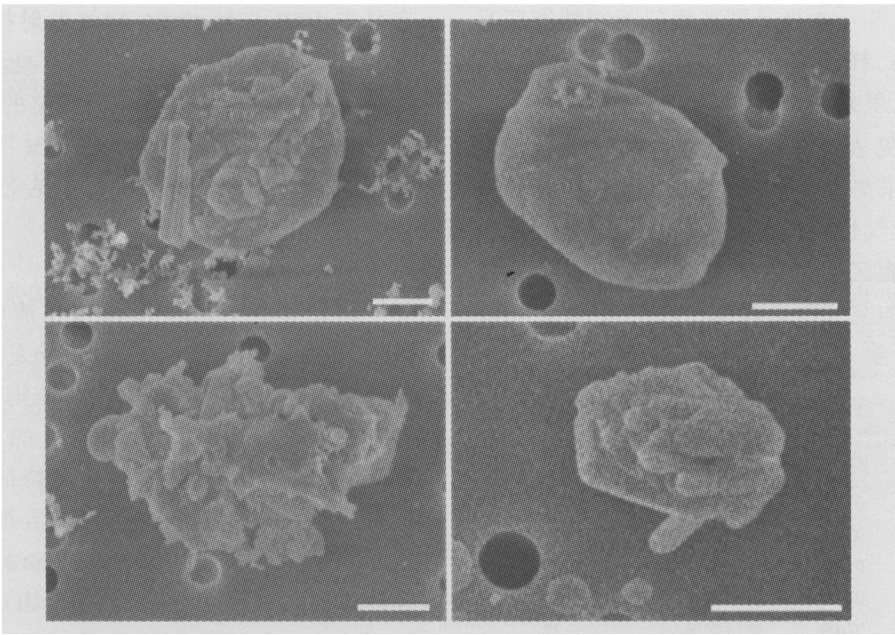


图 2 澳门大气中的矿物颗粒的 FESEM 像 (比例尺 1 μm)
Fig.2 FESEM images of mineral particles in Macao air

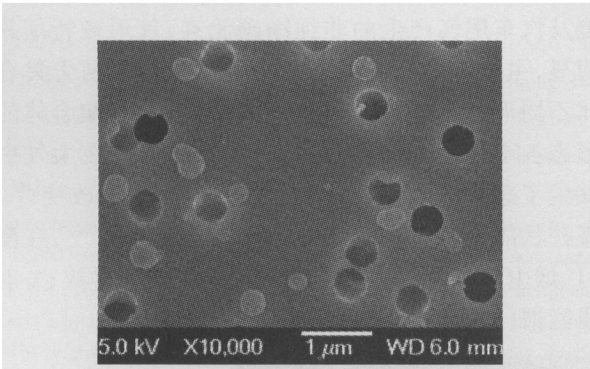


图 3 澳门大气中球状有机颗粒的 FESEM 像 (比例尺 1 μm)
Fig.3 FESEM images of ball organic particles in Macao air

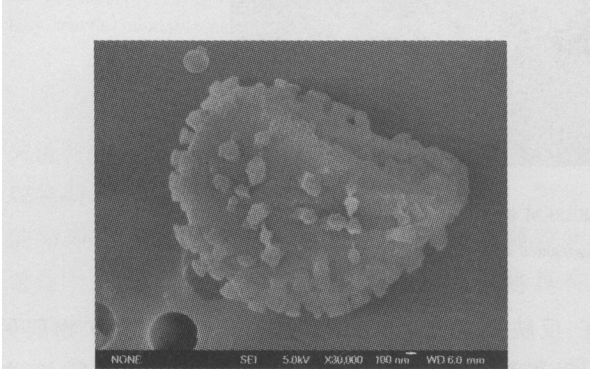


图 4 澳门大气中生物质的 FESEM 像 (比例尺 100 nm)
Fig.4 FESEM images of biological particles in Macao air

状有机颗粒).在澳门大气中出现这类颗粒与有关文献对澳门大气有机物污染的研究结果是一致的^[9,10],对出现在澳门大气中的这类颗粒需要进一步深入研究.

2.4 其它类型颗粒

除此之外,还有一些特别形状的颗粒(图 4),可能是生物质;以及一些细小的未定颗粒物.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 μm ,由于颗粒物的粒径较小,不能检测到成分.

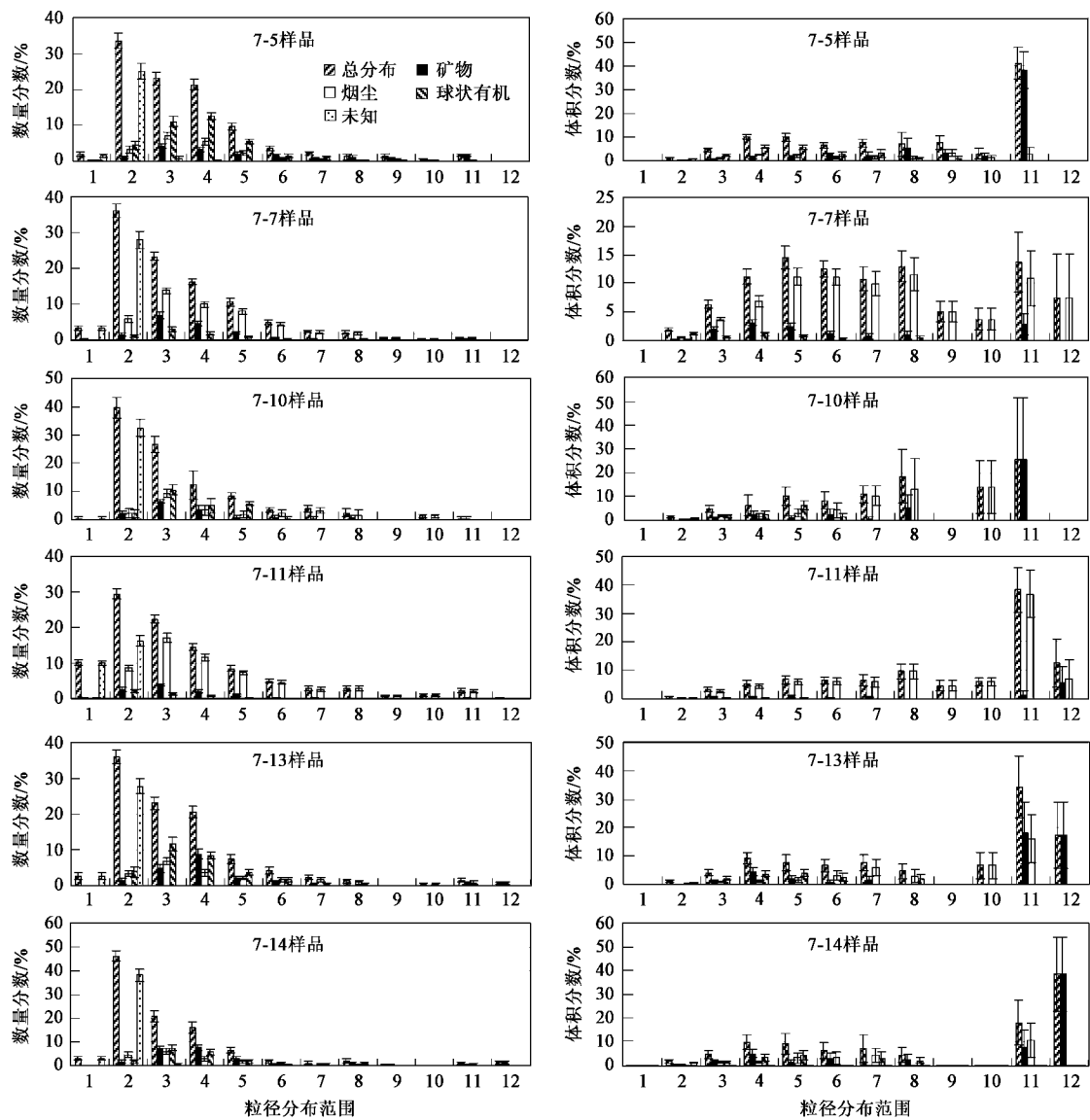
总的看来,不同的采样地点采集的样品中各种类型的颗粒物的比例是不同的,最明显的,在松山隧道中采集的样品中,绝大多数是烟尘集合体,由于污染严重,短短的 30 min 采集的样品中烟尘集合体就相当多.而在地面交通路口,除了烟尘集合体外,还有较多的矿物颗粒.

2.5 颗粒物的粒径分布分析及来源分析

依据上述分类方法,对采自澳门各采样点的 PM_{10} 样品的图像进行了分析.图 5 是在澳门采集的 PM_{10} 样品的粒径分布,表 2 是统计出的澳门不同采样点大气可吸入颗粒物中不同种类的颗粒的有关数据,其中的数量百分比和体积百分比分别是相应颗粒物的数量和等效体积占全部颗粒物数量和体积的百分比.

从澳门不同采样点采集的 PM_{10} 样品的粒径分

等^[24]研究结果类似,他们分析后认为是有机颗粒及焦油球,主要来自燃烧源(本研究将这类颗粒称为球



粒径分布范围 1~12 分别对应等效粒径 $\leq 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.1\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\cdots$ 、 $0.9\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.0\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $>2.5\text{ }\mu\text{m}$

图 5 澳门大气 PM_{10} 样品的粒径分布

Fig.5 Size distribution of PM_{10} in Macao air

表 2 澳门大气可吸入颗粒物中不同种类的颗粒统计数据

样品号	颗粒物所占数量百分比/%					研究区域内单位时间 颗粒数/个 $\cdot\text{min}^{-1}$	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
	球状有机	不规则颗粒	规则颗粒	烟尘颗粒	未知颗粒		
7-5	36	15	0.4	20	28	100	46.67
7-6	37	21	0.5	12	30	100	23.81
7-7	6	16	0.0	47	31	100	100.00
7-8	37	20	0.1	19	25	100	26.67
7-10	25	16	0.0	27	32	100	33.33
7-11	5	10	0.0	59	26	100	400.00
7-12	10	18	0.0	41	31	100	—
7-13	30	19	0.0	21	30	100	—
7-14	18	23	0.0	18	41	100	200.00

布看,在数量上,不管是总体颗粒物,还是分类型的颗粒物,大部分都分布在较细粒径范围内,在 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 范围内达到峰值,同时在较粗粒径范围内有一定分布;而在体积分布上,除了在交通路口近似双峰分布外,其他采样点的颗粒物体积主要分布在较粗范围内,说明虽然细颗粒物的数量较多,但体积小,较粗颗粒物数量较少,但体积大,这和其他地区的研究结果类似^[18-21,25].分析不同采样点 PM_{10} 的粒径分布可以看出,不同采样点的粒径分布有较大区别,反映了不同采样点大气颗粒物的来源的差异:采自交通繁忙的高士德马路路口的大气颗粒物样品中,烟尘集合体的量较多(占总数的 47%),且在较宽的粒径范围内都有分布($0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$);在隧道中采集的大气颗粒物的样品的烟尘集合体的比例则更大,最高达到 59%,可见机动车尾气对交通路口和隧道的严重影响.在货运码头采样点的大气颗粒物中,矿物颗粒较多,这和码头的作业环境相一致.

从各种颗粒物的数量比例来看,在澳门大学采样的颗粒物中,除球状有机颗粒占 36.5% 外,矿物颗粒、烟尘、未知细颗粒物分别占 15.3%、20%、27.8%,说明该处采样点受到扬尘和汽车尾气的影响,同时,采样处的细颗粒物较多,还有少量的规则矿物颗粒的存在,提示了可能有二次反应发生.

大气可吸入颗粒物中不同种类的颗粒在澳门不同采样点的比例不同:球状有机颗粒除了在澳门大学、中山公园及气象局采样点比例较多外(约 30% 左右),在交通路口、隧道内的比例较小(在 10% 以下),而在货运码头则处在两者之间.澳门大学及气象局采样点均在凼仔岛,而中山公园及货运码头在澳门半岛的边缘,与珠海距离较近,有可能在凼仔岛及珠海存在容易产生球状有机颗粒的燃烧源或其他来源,而澳门半岛则不存在这样的污染源.不规则颗粒物在澳门各处采样点的比例差不多,这可能与澳门可能与澳门没有农业生产,矿物颗粒的来源主要来自建筑工地、道路扬尘等有关.烟尘颗粒的分布和采样点的关系最密切,在交通路口及隧道采样点的比例都达到了 40% 以上,主要受烟尘的影响,而其他采样点大气中烟尘颗粒的比例则占 30% 左右,也较北京、上海等城市中烟尘的比例大^[18,25],说明了澳门受机动车尾气排放的影响较严重,应引起足够的重视.在澳门大气中各采样点均有约 30% 的未知细小颗粒物,此外,部分采样点含有一些规则矿物颗粒的存在,这些颗粒物主要是经化学反应生成的二次空气污染物,这一比例比北京及上海要高一些,说明其

大气化学反应要比北京及上海要显著.

表 2 中所列的研究区域内单位时间颗粒个数,是用统计出的该样品所拍得图片上研究区域内的颗粒物总个数除以采样时间得出的,它可以在一定程度上反映采样时空气中颗粒物的个数,个数越多,说明颗粒物污染程度越严重.可以看出,单位时间颗粒个数与测得的质量浓度有较好的对应关系,可以用颗粒物的数量来定量表示颗粒物的污染程度.当然,由于颗粒物的粒径分布不同,不同类型颗粒物所占的百分比不同,单位时间颗粒个数与测得的质量浓度并不是严格的正比关系.

3 结论

(1)澳门大气可吸入颗粒物主要以烟尘为主,约占 30% ~ 40%,这和澳门大量的机动车释放出大量尾气是一致的.不规则矿物颗粒物约占 20%,矿物颗粒物的存在表明澳门大气颗粒物污染还会受当地建筑、道路的影响.同时还有较多的有机污染物.

(2)在澳门地区不同功能点的 PM_{10} 中颗粒物微观形貌类型有明显差异,交通繁忙的高士德马路路口以烟尘集合体居多(平均 47%),且其粒径在较宽范围内都有分布($0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$);隧道内亦以烟尘集合体的比例较大,可高达 59%;货运码头采样点以矿物颗粒较多.

(3)研究区内单位时间颗粒个数与测得的质量浓度有较好的对应关系,一定程度上可以用颗粒物的数量来定量表示颗粒物的污染程度.

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, Oberdorster 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] 曾荣青. 澳门气候及主要气象灾害[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2001, (2): 100-105.

[9] 傅家漠, 盛国英, 成玉, 等. 粤港澳地区大气环境中有机污染物特征与污染源追踪的初步研究[J]. 气候与环境研究, 1997, **2**(1): 16-22.

[10] 成玉, 闵育顺, 盛国英, 等. 珠江三角洲气溶胶中有机污染及控制对策[J]. 环境科学研究, 1998, **11**(2): 28-30.

[11] 盛国英, 傅家漠, 成玉, 等. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(4): 6-11.

[12] 何东全, 郝吉明, 傅立新, 等. 应用 OSPM 模式进行澳门街区峡谷污染评价[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(3): 256-262.

[13] 吴烨, 郝吉明, 傅立新. 澳门半岛机动车排放污染物的浓度空间分布研究[J]. 上海环境科学, 2002, **21**(6): 338-341.

[14] 胡京南, 郝吉明, 傅立新, 等. 机动车排放车载实验及模型模拟研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(3): 19-25.

[15] 李金平, 王志石. 空气污染损害价值的 WTP, WTA 对比研究[J]. 地球科学进展, 2006, **21**(3): 250-255.

[16] Hu M, Wu Z, Slanina J, *et al.* Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6310-6320.

[17] Liu S, Hu M, Wu Z, *et al.* Aerosol number size distribution and new particle formation at a rural/coastal site in Pearl River Delta (PRD) of China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6275-6283.

[18] 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.

[19] 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 area in Beijing, 2001[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4097-4108.

[20] 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.

[21] 李卫军, 邵龙义, 时宗波, 等. 城市雾天单个矿物颗粒物物理和化学特征[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 253-258.

[22] Mamani-Paco R M, Helble J J. Particle size and time of the day influences on the morphology distributions of atmospheric fine particles at the Baltimore supersite [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**: 8021-8029.

[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] Pósfai M, Simonics R, Li J, *et al.* Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, **108**(D13): 8483, doi: 10.1029/2002JD00229.

[25] 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及粒度分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 20-25.