

城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征

李卫军, 邵龙义*, 时宗波, 李金娟, 杨书申

(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)

摘要:应用场发射扫描电镜(FESEM)和带能谱的扫描电镜(SEM-EDX)对北京冬季雾天和正常天气下收集的 4 个样品进行研究. 雾天中矿物颗粒的数量-粒度分布的峰值出现在 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 之间, 并且发现雾天出现的二次矿物颗粒的数量百分含量(4.67%)高于正常天气条件(0.12%). 单个矿物颗粒的 EDX 能谱显示, 雾天和正常天气中单个矿物颗粒的主要化学成分有一定的差别, 尤其是 S 元素. 矿物颗粒分为 9 种不同类型: “富 Si”、“富 Ca”、“富 S”、“富 Fe”、“富 Mg”、“富 Al”、“富 Ti”、“富 K”和“富 Cl”, 其中雾天“富 Ca”中 55% 的颗粒含有 Ca($50\% \pm 1.2\%$)和 S($37\% \pm 1.6\%$), “富 S”中 72% 的颗粒含有 S($44\% \pm 1.5\%$)和 Ca($33\% \pm 2\%$), 说明了雾天中绝大部富集 S 的颗粒物中同时富集 Ca, 这在一定程度上说明了北京市大气中这些含 Ca 的碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用. 雾天样品中 S/Ca 的平均比值为 6.11, 如果以冬季正常天气条件下 S/Ca 的均值 0.73 为背景值, 雾天中 S/Ca 的比值是冬季正常天气的 8 倍, 可见雾天中颗粒物表面的硫化现象相当严重, 同时也显示出雾天 SO_2 向硫酸盐的转化率比较高.

关键词:气溶胶; 带能谱的扫描电镜(SEM/EDX); 单颗粒分析; 雾天; 可吸入颗粒物(PM_{10})

中图分类号: X513; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0253-06

Physical and Chemical Characteristics of Individual Mineral Particles in an Urban Fog Episode

LI Wei-jun, SHAO Long-yi, SHI Zong-bo, LI Jin-juan, YANG Shu-shen

(State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Department of Resources and Earth Science, China University of Mining and Technology in Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray detector (SEM-EDX) were used to study the four aerosol samples collected in Beijing air during the fog and non-fog episodes in winter. Size-distribution of mineral particles in fog sample displayed two major peaks at the size range of $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ and $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$. EDX analyses indicated that the major chemical compositions varied greatly in the individual mineral particles of the fog and non-fog episodes, especially the sulfur. A total of 9 different mineral categories were classified, namely, “Si-rich”, “Ca-rich”, “S-rich”, “Fe-rich”, “Mg-rich”, “Al-rich”, “Ti-rich”, “K-rich” and “Cl-rich”. About 55% of the “Ca-rich” in the fog samples comprised of Ca($50\% \pm 1.2\%$) and S($37\% \pm 1.6\%$) and about 72% of the “S-rich” comprised of S($44\% \pm 1.5\%$) and Ca($33\% \pm 2\%$), illustrating that particles with abundant sulfur were also enriched with abundant calcium. It is suggested that the “Ca-rich” alkali minerals could alleviate acidity of the fog water in Beijing air. The S/Ca mean ratio of mineral particles in the fog sample was 6.11, being 8 times higher than the S/Ca mean ratio of the non-fog samples (0.73). This result showed that sulfuration on the surfaces of aerosol particles was extremely severe, and that the conversion efficiency from SO_2 to sulfates was relatively high.

Key words: aerosol; scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray (SEM-EDX); individual particle analysis; fog episode; inhalable particles (PM_{10})

随着中国城市规模的发展, 大城市的空气污染也越来越严重. 雾作为一种天气现象已越来越引起人们的重视, 浓雾造成的低能见度对交通运输事业危害极大, 而且雾滴和材料之间也进行着 1 种复杂多相反应过程, 这将导致材料的腐蚀和溶解, 还有溶解后的盐在蒸发过程中将沉积在材料表面^[1,2]. 由于雾贴近地面, 因此其中的化学成分, 如重金属盐、高浓度的离子、严重酸化的雾水、雾中无机和有机有害物质甚至病菌对人体健康和生态环境的危害也是不容忽视的^[3].

雾滴形成的物理过程和云滴本质没有差别, 雾

滴对大气微量气体和气溶胶粒子的吸收机制也和云中的过程完全一样^[4]. 在湿度为过饱和条件下, 可溶性组分促使颗粒作为核并形成云或雾滴^[5]. 北京市地处中国北方, 大气中矿物颗粒占有相当的比重^[6], 它不仅来自于地表土壤而且还有冬季工厂和居民取暖的人为排放, 显然北京市雾天中矿物颗粒对雾结

收稿日期: 2007-02-10; 修订日期: 2007-04-02

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403701); 国家自然科学基金项目(40275040, 40575065)

作者简介: 李卫军(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气气溶胶, E-mail: liwj@cumtb.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

核有一定贡献. Pandis 等^[7]研究表明不同组分的雾/云结核表面溶解的溶质也不同, 另外雾滴清除可溶性气体, 如硝酸、氨水和作为水成反应的各种介质, 包括吸收 SO₂ 并进一步氧化成硫酸. Lillis 等^[8]也显示对雾系统的微观物理和化学特性的研究有助于对雾产生的理解(SO₂ 的水成阶段)并了解颗粒物的移除(湿沉降). 另外, 雾滴数量和作为其核的颗粒物的化学成分及状态有很强的关系, 同时气溶胶的可溶性和粒度的数量、平均直径和平均偏差也激活许多气溶胶颗粒然后作为核^[9-10].

Sun 等^[11]研究显示雾天中人为污染严重, 其中元素浓度和水溶性离子(K⁺、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻)要比非雾天高出约 10 倍. 本研究是针对单个矿物颗粒的物理和化学特性进行分析, 将有助于理解在雾中于气溶胶颗粒表面的特性变化及其雾中物质的转化机制^[12].

1 材料与amp;方法

1.1 样品采集

本研究中市区采样点设在北京市学院路中国矿业大学综合楼 5 层平台, 位于海淀区中关村高新技术园区东北, 距地面高度约 18 m. MiniVol 采样仪(USA)以 5 L/min 采集 PM₁₀. 使用滤膜为聚碳酸酯滤膜(Millipore, UK), 孔径为 0.6 μm.

2004-12-01 ~ 2004-12-03 发生了 1 次严重浓雾天气, 特点是持续时间长, 并覆盖了中国的西南地区东部、江南大部、江淮、汉水流域、华北平原和东北地区南部的部分地区, 其中北京市、天津市、河北东部和南部、河南中北部、山东大部等地有大雾. 本次雾天采样时间为 2004-12-03 的 14:00 ~ 15:00, 采样期间的能见度不足 1 km, 1 h 监测到 PM₁₀ 的质量浓度达 700 μg·m⁻³(表 1). 3 个连续雾天的 PM₁₀、SO₂ 和 NO₂ 日监测的平均质量浓度分别为 415 μg·m⁻³、126 μg·m⁻³和 129 μg·m⁻³. 为了对比研究雾天颗粒物的物理化学特性, 在冬季同一采样点还采集了正常天气条件下 3 个 PM₁₀ 样品. 所有采样期间样品信息及记录气象要素见表 1.

1.2 场发射扫描电镜(FESEM)和带能谱的扫描电镜(SEM-EDX)

将采集的样品裁下约 1 cm², 用导电胶贴在直径为 3 cm 的圆柱形载物台上. 实验所用扫描电镜为石油勘探研究院的英国产 LEO435VP 扫描电镜, 配有 Oxford Link Pentafet 能谱分析系统; 所用电压 20 keV,

电流 600 pA, 信号采集时间为 120 s. 对随机选定的矿物颗粒进行 X 射线能谱分析, 可以检测到碳元素以后(Z > 6)的所有元素. 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. 使用中国矿业大学(北京)资源与地球科学系的显微数字图像粒度分析系统对颗粒物进行粒度统计, 具体步骤见文献[13, 14].

表 1 采集样品过程中气象条件记录
Table 1 Meteorological parameters during collecting samples

采样 编号	采样时间	气象参数					PM ₁₀ 质 量浓度 /μg·m ⁻³
		风速 /m·s ⁻¹	温度 /℃	湿度 /%	大气压 /hPa	天气 情况	
1	2004-12-03 14:00 ~ 15:00	0	9.1	95	1 013.9	雾天	700
2	2004-11-26 11:00 ~ 15:00	0	8.0	16.3	1 017.4	正常 天气	200
3	2004-12-27 09:00 ~ 15:00	2	- 1.4	26.9	1 021.6	正常 天气	55.6
4	2005-01-09 23:00 ~ 05:00	0	- 6.5	40	1 020.9	正常 天气	205

2 结果与分析

2.1 雾天和正常天气条件下不同类型颗粒分布特征

根据 FESEM 图象中颗粒物呈现出不同的形貌特征可以分出 4 种不同类型的颗粒: 地壳源的不规则和二次生成规则矿物颗粒、人为源(燃煤)的圆形或椭圆形的飞灰、人为源(生物质燃烧)的链状或蓬松状烟尘集合体、< 0.1 μm 而未能被 FESEM 识别的未知超细颗粒. 图 1 显示出不同类型颗粒的数量百分比, 其中雾天不规则矿物颗粒(17.5%)少于正常天气(24.09%), 而雾天中二次形成的规则矿物颗粒(4.67%)高于正常天气(0.12%). 雾天中烟尘主要呈现出团聚状湿的烟尘集合体, 而正常天气中出现主要是蓬松状. 这说明雾天烟尘颗粒表面很可能发生了变化, 由原来的憎水性变为吸湿性. 雾天和正常天气样品中飞灰颗粒都比较丰富, 说明冬季北京市周边有很明显的燃煤源.

图 2 中矿物颗粒的数量-粒度分布显示正常天气和雾天矿物颗粒峰值都出现在 0.2 ~ 0.3 μm 和 1 ~ 2.5 μm 之间, 同时雾天在 0.1 ~ 0.2 μm 之间也有 1 个比较明显的峰, 这主要是雾天形成的二次规则矿物颗粒大部分落在这个区域.

2.2 单个矿物颗粒的能谱特征

图 3(a)、3(b)分别是北京市冬季雾天和正常天气样品的场发射扫描电镜(FESEM)图像, A、B、C 和

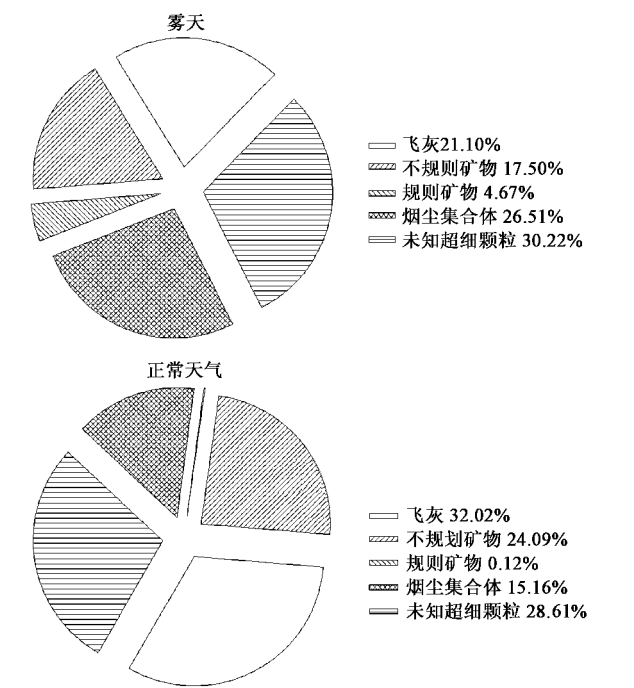


图 1 雾天和正常天气中不同类型颗粒的数量百分比
Fig. 1 Relative number percentages of different particle types in Beijing air during the fog and non-fog episodes in winter

D 分别是图像中颗粒的化学成分能谱图, 颗粒物 G 是二次生成的长条状颗粒, 颗粒物 E、D 为飞灰颗粒. 图 3(a) 中显示出颗粒物 A 和 B 为不规则形状, 能谱图 A 中主要化学成分是 S 和 Ca, 这种颗粒是典型的石膏颗粒. 颗粒物 B 中主要化学成分是 S、Ca、Si、Al、Mg、Na、Fe 和 K 等, 这种颗粒同时含有地壳来源矿物和石膏的成分, 显然颗粒是多种矿物混合颗粒. 图 3(b) 中标出了 4 个颗粒物 C、D、E 和 F. 颗粒

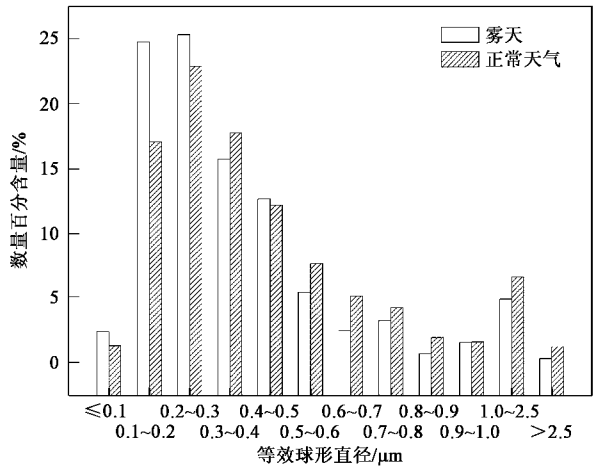
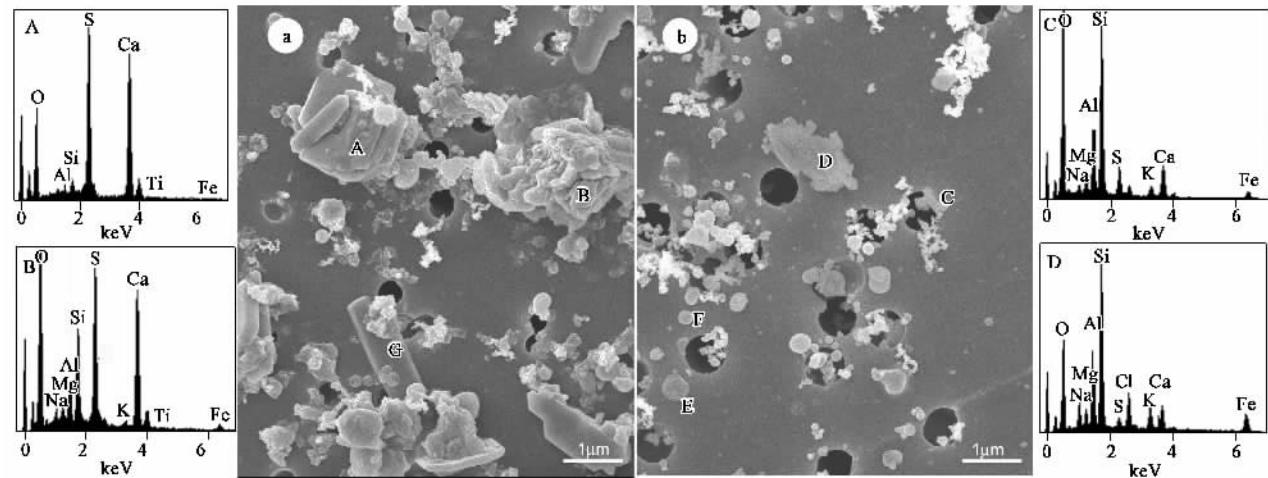


图 2 雾天和正常天气中矿物颗粒的数量-粒度分布
Fig. 2 Number-size distribution of mineral particles in Beijing air during the fog and non-fog episodes in winter

物 C 是不规则的粗颗粒, 化学成分主要有 Si、Al、Ca、S 和 Fe 等, 它们是地壳来源的元素且带少量的 CaSO_4 成分. 颗粒物 D 的化学成分主要是 Si、Al、Ca、S、Fe、Cl、Na、Mg 和 K 等, 其中 Si、Al、Fe、Mg 和 K 元素是地壳来源, 而 Ca 和 S 很可能是二次生成的 CaSO_4 颗粒, Cl 和 Na 很可能是来自于地壳中的盐岩 (NaCl)^[15]. 图 3(b) 中进一步显示颗粒物 D 可能是由多个颗粒在大气中自由运动条件下发生碰撞后的物理结合而成 (coagulation or coalescence). 图 3(a) 中颗粒物 G 为规则状颗粒, 这种颗粒一般来自于大气二次反应生成的颗粒, 主要成分为 CaSO_4 , 并伴有少量的 K 和 Al 元素^[16]. 图 3(b) 中还有呈球形颗粒物 E 和 F, 可判定这种颗粒为飞灰颗粒. 这种颗粒有和地



(a)、(b) 分别是北京市冬季雾天和正常天气样品的场发射扫描电镜 (FESEM) 二次电子图像, A、B、C 和 D 分别对应着图像中颗粒的 EDX 化学成分图谱, 颗粒物 G 是二次生成的长条状颗粒, 颗粒物 E、F 为飞灰颗粒

图 3 单个矿物颗粒的形貌和能谱图特征

Fig. 3 Morphologies and EDX spectra of individual mineral particles

壳来源相似的化学成分,主要有 Si 和 Al 组成,有时也出现一些 Ca 或 Fe 质飞灰,它们主要来自于人为燃煤排放^[17,18].

2.3 矿物颗粒的类型

Okada 等^[18]基于 SEM-EDX 分析结果,然后根据

$P(X)$ 值把在中国西北部呼和浩特上空采集的矿物颗粒分为 9 类. X 为元素重量百分含量, $P(X) = X / (Na + Mg + Al + Si + S + Cl + K + Ca + Ti + Fe)$. 应用此方法笔者把本次分析的 264 个矿物颗粒分为 9 种不同的类型(表 2).

表 2 矿物颗粒物成分分类

Table 2 Classification of mineral particles based on their chemistry in fog and non-fog episodes in winter in Beijing					
类型	主要元素平均值 (质量分数)/% ¹⁾	雾天 样品 1 个数	正常天气		
			样品 2 个数	样品 3 个数	样品 4 个数
富 Si					
Si 质	Si(85 ± 2)	6	2	5	4
Si + Al	Si(47 ± 0.8), Al(29 ± 1), (Fe, Mg, Na, K)	23	17	21	18
Si + Mg	Si(47 ± 4.9), Mg(31 ± 1.6), Al(8 ± 1.4)		2		1
Si + Ca	Si(42 ± 2.7), Ca(24 ± 2.1), Al(11 ± 1.6)		5	6	6
Si + Fe	Si(35 ± 2.8), Fe(20 ± 1.1), Al(16 ± 1.9)	2	2	3	
Others		3	2	3	2
富 S					
S 质	S(78 ± 5.1)	7			1
S + Al	S(50 ± 12), Al(28 ± 9.9), Si(18 ± 6.6)	2			
S + Si	S(51), Si(24), Al(15)		1		
S + Ca	S(44 ± 1.5), Ca(33 ± 2), Cl(9 ± 2.1)	12	1	1	1
S + Fe	S(46 ± 4.9), Fe(35 ± 14)	1		1	
富 Ca					
Ca 质	Ca(76 ± 2)	2	12	5	
Ca + Si	Ca(46 ± 2.6), Si(25 ± 1.4), l(11 ± 1.4)	1	7	8	2
Ca + Mg	Ca(55 ± 2.3), Mg(38 ± 1.9)	1	1	1	2
Ca + S	Ca(50 ± 1.2), S(37 ± 1.6)	13		2	10
Others		1			1
富 Fe					
Fe 质	Fe(85 ± 2.9)	8	1	1	4
Fe + Si	Fe(38 ± 0.9), Si(27 ± 2.8)		1		1
Fe + S	Fe(63), S(13)	1			
Fe + Ca	Fe(57 ± 2.3), Ca(25 ± 1.3), S(8 ± 1)	8			
富 Ti					
Ti + Si	Ti(45), Si(19), Al(11)	1			
Ti + S	Ti(33 ± 5.4), S(29 ± 4.5), Si(14 ± 1.9)	3			
富 K	K(38), Fe(25), Al(20)				1
富 Cl	Cl(51 ± 2), Na(39 ± 2.9)				2
富 Mg	Mg(29), Si(26), Al(16)				1
富 Al	Al(63), Si(21)		1		
总数量		95	55	57	57

1)元素的质量分数和平均偏差

“富 Si”颗粒,它的数量是整个分析颗粒物数量的 50.4%,其中“Si + Al”的矿物颗粒占到 59.4%,这些颗粒主要是来自于地壳土壤中长石类和粘土类矿物颗粒.总体上富硅颗粒主要是来自于地壳中硅酸盐类颗粒.

“富 Ca”颗粒,它的数量在整个分析颗粒物数量中占到 26.1%. Okada 等^[15,18]在靠近塔克拉玛干沙漠采集样品中“富 Ca”占到 6% ~ 9%,而在乌鲁木齐上空采集的样品中达到 18%. 笔者的研究结果要高

于之前的分析结果,这说明北京市大气中“富 Ca”除了当地地表土壤、二次道路扬尘和远距离传送之外,还有其他的含钙矿物源,这很可能是北京市区内一些建筑工地^[19]. $P(Ca) \geq 65\%$ 的“富 Ca”颗粒一般被认为是地壳来源的方解石,“Ca + Si”矿物颗粒被认为是源于建筑工地的水泥(主要成分是硅酸钙类),“Ca + Mg”矿物颗粒被认为是地壳来源的白云石,“Ca + S”颗粒一般被认为是富钙颗粒表面被硫化或者是二次生成的石膏颗粒.

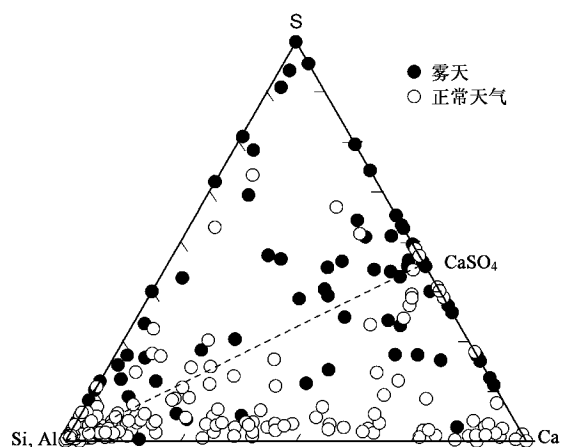
“富 S”颗粒,它的数量占到整个分析颗粒物数量的 10.6%.它远远超过 Okada 等^[15-18]中分析的结果,这主要是因为雾天样品对富 S 颗粒的贡献达到 79%。“S + Ca”颗粒中 S/Ca 比值为 1.33,这个值大于 CaSO_4 中 S/Ca 比值 0.8,也就是说还有另外 1 种阳离子和剩余的 SO_4^{2-} 相结合,那可能是 NH_4^+ .虽然 EDX 不能探测出 NH_4^+ 离子,但是已有研究表明在雾水中 NH_4^+ 是 1 种主要离子^[20-22]. SO_4^{2-} 和碱性 NH_4^+ 离子结合可形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 .另外雾天中“S + Ca”除了主要的 S 和 Ca 元素之外,同时也普遍检测到 $\text{Cl}(9\% \pm 2.1\%)$,说明含有 S 和 Ca 的颗粒趋向于含有 Cl,它可能来自于二次生成的 NH_4Cl .因此“富 S”很可能是由 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等 4 种离子共存于同一个二次颗粒中.显然 $P(\text{S}) \geq 65\%$ 的颗粒很可能是硫酸铵颗粒,“S 质”颗粒在“富 S”中含量达到 32%,仅次于“S + Ca”颗粒的含量 55%.另外,“S + Al”、“S + Si”和“S + Fe”的含量总和为“富 S”颗粒的 18%,其中 S 可能来自矿物颗粒表面的硫酸盐.

“富 Fe”颗粒,它占到整个分析颗粒的 9.5%,其中雾天样品贡献到 70%,而冬季 3 个样品才贡献到 30%,这说明雾天样品中收集的“富 Fe”一部分属于人为源排放,如工厂、工地电焊等,说明雾天的静风条件有利于这些人为源排放的污染物的聚集.

另外,还发现有“富 Mg”、“富 Al”、“富 Ti”、“富 K”和“富 Cl”颗粒,它们在分析的颗粒中数量含量很少,很可能来自地壳中一些痕量矿物,如金红石、岩盐、刚玉等.

2.4 矿物颗粒中硫的变化

图 3 中的单个矿物颗粒的 EDX 图谱初步显示,收集在冬季雾天和正常天气中矿物颗粒的化学成分有差别,尤其是雾天样品中单个矿物颗粒中 S 元素峰值比较高,通过对所有分析的矿物颗粒进行统计得到图 4.图 4 显示冬季正常天气中颗粒约 75% 在 CaSO_4 线和 $[\text{Si}, \text{Al}]\text{-Ca}$ 线之间,它的 S/Ca 值约为 0.73(149 个单颗粒,不包括不含 Ca 的颗粒),与 CaSO_4 中 S/Ca 的值 0.8 非常接近,说明北京市冬季矿物颗粒表面普遍有轻微的硫化现象^[23].雾天中约 78% 的颗粒在 CaSO_4 和 $[\text{Si}, \text{Al}]\text{-S}$ 线之间, S/Ca 的值为 6.11(75 个单颗粒,不包括不含 Ca 的颗粒).如果以冬季正常天气条件下探测到的 S/Ca 值为背景值,雾天中 S/Ca 的值是冬季正常天气的 8 倍,这可能反映出雾天中颗粒表面硫化现象相当严重.



圆点代表雾天的矿物颗粒(95 个颗粒),圆圈代表正常天气的矿物颗粒(169 个颗粒),其中虚线的位置是 CaSO_4 中 S/Ca 的比值

图 4 北京市区冬季雾天和正常天气的 $[\text{Si}, \text{Al}]\text{-Ca-S}$ 三角相图

Fig. 4 Weight ratios of $[\text{Si}, \text{Al}]\text{-Ca-S}$ of mineral particles in the fog and non-fog episodes in winter in Beijing

2.5 矿物颗粒中硫的转化机制

以上结果显示,北京市冬季雾天和正常天气中矿物颗粒的化学成分特征有很大差别,这主要和两者的气象条件有关.雾天由于处于静风,湿度接近或超过饱和状态,因此人为排放的 SO_2 和 NO_x 不会被远距离传送,在离排放源不远处就可能发生一系列大气化学转化反应.一些矿物颗粒表面由于吸湿作用变成溶液状态,然后进一步吸附那些可溶性酸性气体(如 SO_2),这 2 种溶液相混合后会发生生成硫酸盐的液相化学反应,最终可形成非均质的混合颗粒(如图 3 颗粒 B).如果能和酸发生反应的碱性矿物在雾中存留足够长时间,它们很可能完全变成均质的混合颗粒(如图 3 颗粒 A 和 G).Minami 等^[20]研究日本山顶的雾水时发现雾中约有 60% 的 SO_4^{2-} 形成是来自于 SO_2 气体溶解到液态水中,然后和 H_2O_2 发生反应的生成.显然中国北方城市雾天在有很多固体气溶胶颗粒(如矿物颗粒、湿烟尘和飞灰等)作为雾结核的条件下,不仅有 H_2O_2 和 O_3 作为氧化剂,而且固体气溶胶颗粒表面带有的一些 Fe、Zn、Pb、Cr 和 Mn 等元素也是促进 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化的催化剂.因此,中国北方城市雾天中大气物质的转化要比研究山雾中物质转化复杂得多.

由表 2 和图 4 显示出雾天中大部分颗粒表面特性被硫酸盐改变.本来这些一次矿物颗粒表面没有或有很小吸湿性,吸附硫酸盐后它的吸湿性会增大,这样将进一步促使颗粒变成雾结核或云结核^[24].另

外,地壳源的颗粒表面性质变化后,吸湿性比较大的颗粒还容易吸附有毒有害的元素,从而增加了这些颗粒对人体呼吸系统的危害性^[25].表2中显示出北京市雾天“富Ca”中55%的颗粒含有Ca($50\% \pm 1.2\%$)和S($37\% \pm 1.6\%$),“富S”中72%的颗粒含有S($44\% \pm 1.5\%$)和Ca($33\% \pm 2\%$),说明了雾天中绝大部分富集S的颗粒物中同时也富集Ca,同时说明了北京市大气中这些含Ca的碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用.

3 结论

(1)雾天和正常天气中矿物颗粒的FESEM数量-粒度分布显示,峰值出现在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 之间,雾天不规则矿物颗粒的数量(17.50%)少于正常天气(24.09%),而雾天中二次形成的规则矿物颗粒(4.67%)高于正常天气(0.12%).

(2)本研究共分析了264个矿物颗粒,根据 $P(X)$ 把颗粒分为9种不同类型:“富Si”、“富Ca”、“富S”、“富Fe”、“富Mg”、“富Al”、“富Ti”、“富K”和“富Cl”.其中,雾天的“富S”和“富Fe”颗粒相对含量高于正常天气,这说明雾天人为污染很严重并且发生了聚集.

(3)[Si, Al]-Ca-S的三角相图显示,雾天中S/Ca的值(6.11)是冬季正常天气(0.73)的8倍,可见雾天中颗粒物表面的硫化现象相当严重.这也显示出雾天在高湿度条件下 SO_2 向硫酸盐的转化率比较高,同时雾天 SO_2 化学转化方式也不同于正常天气的转化.

(4)雾天中“富Ca”和“富S”颗粒的数量含量都比较高,并且绝大部分富S颗粒物同时富含Ca,说明了大气中含Ca的碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用.

参考文献:

[1] Monte M D, Rossi P. Fog and Gypsum Crystals On Building Materials [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(11): 1637-1646.

[2] 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**(特刊): 160-169.

[3] 朱彬,李子华,黄建平,等.西双版纳城.郊雾水化学组成分析[J].环境科学学报,2000, **20**(3): 316-321.

[4] 王明星.大气化学[M].北京:气象出版社,2005. 1-467.

[5] Ming Y, Russell L M. Organic aerosol effects on fog droplet spectra [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, **109**(D10): Art. No. D10206.

[6] Lu S, Shao L, Wu M, et al. Mineralogical characterization of airborne individual particles in Beijing PM_{10} [J]. Journal of Environment Sciences, 2006, **18**(1): 90-95.

[7] Pandis S N, Seinfeld J H, Pilinis C. Chemical composition differences in fog and cloud droplets of different sizes [J]. Atmospheric Environment, 1990, **24A**: 1957-1969.

[8] Lillis D, Cruz C N, Collett J, et al. Production and removal of aerosol in a polluted fog layer: Model evaluation and fog effect on PM [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 4797-4816.

[9] Ma C J, Kasahara M, Tohno S, et al. A replication technique for the collection of individual fog droplets and their chemical analysis using micro-PIXE [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4679-4686.

[10] Kasahara M, Akashi S, Ma C J, et al. Fixation and chemical analysis of single fog and rain droplets [J]. Atmospheric Research, 2003, **65**: 251-259.

[11] Sun Y, Zhuang G, Tang A, et al. Chemical Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in Haze-Fog Episodes in Beijing [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**: 3148-3155.

[12] 邵龙义,杨书申,李卫军,等.大气颗粒物单颗粒物分析方法的应用现状及展望[J].古地理学报,2005, **7**(4): 535-548.

[13] 邵龙义,时宗波.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[J].环境科学,2003, **24**(5): 11-16.

[14] 李卫军,邵龙义,吕森林.北京西北城区2002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): 589-593.

[15] Okada K, Kai K. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 6927-6935.

[16] 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]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4097-4108.

[17] 时宗波,邵龙义,李红,等.北京市西北城区取暖期环境大气中 PM_{10} 的物理化学特征[J].环境科学,2002, **23**(1): 30-34.

[18] Okada K, Qin Y, Kai K. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China [J]. Atmospheric Research, 2005, **73**: 45-67.

[19] Zhang D, Shi G, Iwasaka Y, et al. Anthropogenic Calcium Particles Observed In Beijing And Qingdao, China [J]. Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 2005, **5**: 261-276.

[20] Minami Y, Ishizaka Y. Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(19): 3363-3376.

[21] Sasakawa M, Ooki A, Uematsu M. Aerosol size distribution during sea fog and its scavange process of chemical substances over the northwestern North Pacific [J]. Journal Of Geophysical Research, 2003, **108**(D3): AAC13-1-9.

[22] Kulshrestha M J, Sekar R, Krishna D, et al. Deposition fluxes of chemical components of fog water at a rural site in north-east India [J]. Tellus, 2005, **57B**: 436-439.

[23] 吕森林,邵龙义,吴明红,等.北京城区可吸入颗粒物(PM_{10})的矿物学研究[J].中国环境科学,2005, **25**(2): 129-132.

[24] Quinn P K, Covert D S, Bates T S, et al. Dimethyl sulfide/cloud condensation nuclei/climate system: relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of the atmospheric aerosol particles [J]. Journal of Geophysical Research, 1997, **98D**: 411-427.

[25] Shao L Y, Shi Z B, Jones T P, et al. Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay[J]. Science of the Total Environment, 2006, **367**(1): 261-272.