

2013年1月京津唐地区霾事件气溶胶单颗粒 形貌及硫酸盐化特征

王文华, 邵龙义, 李泽熙, 郭 茜, 侯 聪, 幸娇萍, 赵承美

(中国矿业大学 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 2013年1月华北地区经历了重霾过程, 为研究其污染特征, 使用透射电子显微镜(TEM)及能谱(EDX)对北京、唐山和天津晴天和霾天气下气溶胶单颗粒基本形貌和硫酸盐化特征进行了分析。结果表明, 华北地区气溶胶单颗粒包括矿物颗粒、硫酸盐颗粒、金属氧化物、烟尘集合体、有机颗粒和飞灰, 仅在天津市样品中发现少量的NaCl颗粒。对单颗粒的元素组成进行统计表明, 华北地区晴天以富Si颗粒为主(31.0%), 其次为富Ca颗粒(18.3%)、富Fe颗粒(14.1%)、富Cl颗粒(12.2%)等, 霾天以富S颗粒为主(47.4%), 其次为富Si颗粒(21.1%)和富Fe颗粒(13.4%)等。霾天气富Ca颗粒明显减少, 同时在含S较高的颗粒中也含有Ca、K等元素, 说明大气中含Ca、K等碱性矿物对雾水酸性有一定的缓冲作用。不同天气含S颗粒差异较大, 霾天气明显高于晴天, S/Ca平均值在霾天明显较高, 且大于0.8, 说明在一定的SO₂浓度下, 大气湿度越大, 硫酸盐化现象越明显, 生成大量的硫酸铵盐。

关键词: 华北地区; 霾事件; 气溶胶; 单颗粒; 透射电子显微镜

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0914-11

Morphologies and sulfation characteristics of individual aerosol particles in the haze episode over the Beijing-Tianjin-Tangshan area in January 2013

WANG Wen-hua, SHAO Long-yi, LI Ze-xi, GUO Qian, HOU Cong, XING Jiao-ping and ZHAO Cheng-mei
(College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A series of hazes occurred over the North China plain in January 2013. In this paper, the authors analyzed the morphologies, elemental compositions and sulfation characteristics of the individual aerosol particles collected in Beijing, Tianjin and Tangshan cities in January 2013 by Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled with Energy Dispersed X-ray Spectrometry (EDX). The results showed that the individual aerosol particles could be subdivided into mineral particles, sulfate particles, metal oxide particles, soot aggregates, organic particles, and fly ash. A small amount of sea salt particles was found only in the Tianjin samples. According to element compositions, the individual particles were dominated by Si(31.0%), Ca(18.3%), Fe(14.1%) and Cl(12.2%) in the sunny days, and by S(47.4%), Si(21.1%) and Fe(13.4%) in the haze days. The high-S particles were commonly associated with higher values of Ca and K, indicating that alkaline minerals could be buffered against the acid mist. An analysis of sulfation characteristics showed that the S-bearing particles were more common in haze days, and that the S/Ca ratio was higher (>0.8) in the hazy days, indicating that the haze day is favorable for secondary reactions and formation of the S-rich particles.

Key words: North China plain; haze; aerosol; individual particles; Transmission Electronic Microscopy

收稿日期: 2015-09-09; 修订日期: 2015-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41175109); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB228503)

作者简介: 王文华(1990-), 男, 硕士生, 主要从事大气环境科学研究; 通讯作者: 邵龙义, 教授, E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

2013年1月份我国大面积遭受持续霾天气,多个城市空气质量达到了六级严重污染,AQI指数达到500上限(吕效谱等,2013),期间京津冀地区发生了多次强霾污染事件,引发了社会强烈关注(孟晓艳等,2014)。中国环境监测总站发布的2013年1月我国74个城市空气质量状况月报指出,按照环境空气质量标准(GB3095-2012)评价,74个城市总体达标天数比例为31.6%,超标天数占68.4%,PM_{2.5}日均值平均超标率为68.9%,PM₁₀日平均超标率为46.9%。2013年1月的持续重污染是2013年健康损失显著增加的主要原因(穆泉等,2013)。有研究表明,大气中的二次粒子对大气污染影响很大,在控制一次污染物的同时,也要注意控制SO₂、NO_x和VOCs等容易生成二次粒子的污染物(Huang *et al.*, 2014)。在2013年1月份的大规模污染事件中,华北地区同样遭受严重污染,且低层大气(2 km)以下污染最严重,存在大量的气溶胶粒子(孙强等,2015)。中科院大气物理所自主研发的嵌套网格空气质量数值预报模式(NAQPMS)合理反映了灰霾天气下中东部PM_{2.5}的时空分布和演变规律(Wang *et al.*, 2014),大气化学模式系统WRF-Chem对能见度和气象场等的时间变化模拟与近地面的观测值较为吻合(高怡等,2014)。

透射电子显微镜(TEM)由于其高分辨率和高放大倍数以及能够同时得到样品形貌和能谱等特点,在大气颗粒物研究中得到广泛应用(杨书申等,2005;李泽熙等,2013)。它以电子光学方法将具有一定能量的电子汇聚成细小的入射束,通过与样品物质的互相作用激发表征材料微观组织结构特征的各种信息,检验并处理这些信息从而给出形貌、成分和结构等的丰富资料。带能谱的透射电镜(EDX)能够观察到纳米级的物质的形貌、物理特性和化学特性。同时透射电子显微镜还能容易地观察到气溶胶单颗粒的混合状态和表面特征(Li *et al.*, 2015)。为分析华北地区气溶胶单颗粒特征,本研究以北京、天津和唐山三市晴天和霾天气条件下可吸入颗粒物做透射电镜分析,结合能谱对晴天和霾天气的可吸入颗粒物成分做更充分的了解并进行分类,为减少其对环境、人体的危害提供参考。

1 采样与实验

1.1 样品采集

针对此次大规模污染事件,2013年1月5日至30日分别在北京、唐山、天津三市采集大气颗粒物样品。北京市选取海淀区中国矿业大学(北京)综合楼五楼平台,距地面高度约18 m;天津市选取南开区丽都宾馆五楼平台,距地面高度约18 m;唐山市选取新华西道梅苑快捷酒店四楼楼顶,距地面高度约15 m。采样仪器为KB-2型单孔便携式单颗粒采样器,采样头孔径1 mm,流量为1 L/min,采用外径3 mm的碳支持铜网膜,其铜网上平均分布有300目的方孔。采样时将铜网膜放置于采样头膜托上,随着采样进行,大气颗粒物沉降于铜网上,采样时间一般为30~300 s,具体时间视能见度的直观表现而定,同时用Kestral 4000便携式气象仪对各个气象参数进行记录。样品采集信息如表1。

1.2 实验方法

在样品采集完成后,通过透射电镜(TEM)对所采集的样品进行形貌观察,同时对单颗粒进行能谱分析,确定单颗粒的元素组成和比例,并根据其元素的富集状况进行分类。实验所用透射电镜为附有PV9000能谱仪的F20场发射式透射电子显微镜,能谱分析时加速电压为200 kV,谱图采集时间为30 s,元素分析过程中采用低电流和小束斑。在透射电镜下观察时,先在铜网膜上找到大气颗粒物所在区域,选取颗粒物密度适中比较有代表水平的方格进行观察,对方格中颗粒逐个进行形貌观察和元素成分分析。实验时应注意保护样品不受污染,分析结束后及时放回样品盒。根据元素特征分析,确定单颗粒的硫酸盐化特征。具体方法详见参考文献(杨书申等,2007;李卫军等,2008a)。

2 霾天气气溶胶单颗粒特征分析

在透射电镜下对气溶胶单颗粒的形貌及能谱成分进行分析,发现京津唐地区城市气溶胶单颗粒的混合状态比较复杂,较大部分颗粒都是几种颗粒物

表 1 透射电镜实验样品信息表

Table 1 TEM sample information

采样点	天气	样品编号	采样日期	采样时间	温度/℃	相对湿度/%	气压/hPa
北京	晴天	I4	2013/01/08	21:55	-1.7	54.4	1 019.2
		P4	2013/01/17	21:27	-1.6	30.5	1 026.7
	霾天	K5	2013/01/12	22:32	-1.8	79.3	1 014.2
		M4	2013/01/15	17:06	0.7	54.9	1 016.0
唐山	晴天	C4	2013/01/17	17:18	0.2	54.2	1 029.2
		F3	2013/01/19	11:25	0.3	54.4	1 023.4
	霾天	B2	2013/01/14	11:20	-1.6	81.7	1 021.7
		E2	2013/01/18	11:30	-0.3	75.9	1 020.4
天津	晴天	I5	2013/01/25	11:40	-0.6	46.8	1 019.7
		K4	2013/0/27	11:20	1.8	72.1	1 025.5
	霾天	L4	2013/01/28	11:40	-1.2	100	1 017.9
		O2	2013/01/03	23:50	-0.2	100	1 021.5

混合在一起,同时颗粒在大气中发生二次化学反应,生成硫酸盐、硝酸盐和铵盐等二次粒子。通过形貌和能谱等特征,将三市气溶胶单颗粒分为矿物颗粒、硫酸盐颗粒、金属氧化物、烟尘集合体、规则有机颗粒(焦油球)和不规则有机颗粒、飞灰和 NaCl 等类型颗粒。

2.1 矿物颗粒

大气中的矿物颗粒按其形貌可分为规则矿物颗粒和不规则矿物颗粒两种。原生矿物颗粒一般为不规则矿物,具有不规则的形态特征,主要来自于扬尘

(包括风起扬尘、道路扬尘、建筑扬尘和工业扬尘等),多为地面来源,能谱分析可知其主要成分为硅铝酸盐和石英。大气二次化学产物则多为规则矿物。在透射电镜下观察,三城市各样品中均有大量的矿物颗粒,且其粒径相对较大于其他类型颗粒,规则矿物中主要为长条状的硫酸钙矿物。图 1a 和 1b 是不规则矿物颗粒,图 1a 是硅铝矿物,图 1b 中的矿物 Fe 元素含量极高,为富 Fe 矿物。图 1c 为规则矿物颗粒,能谱显示其成分主要为 O、S 和 Ca,说明该颗粒为硫酸钙颗粒。

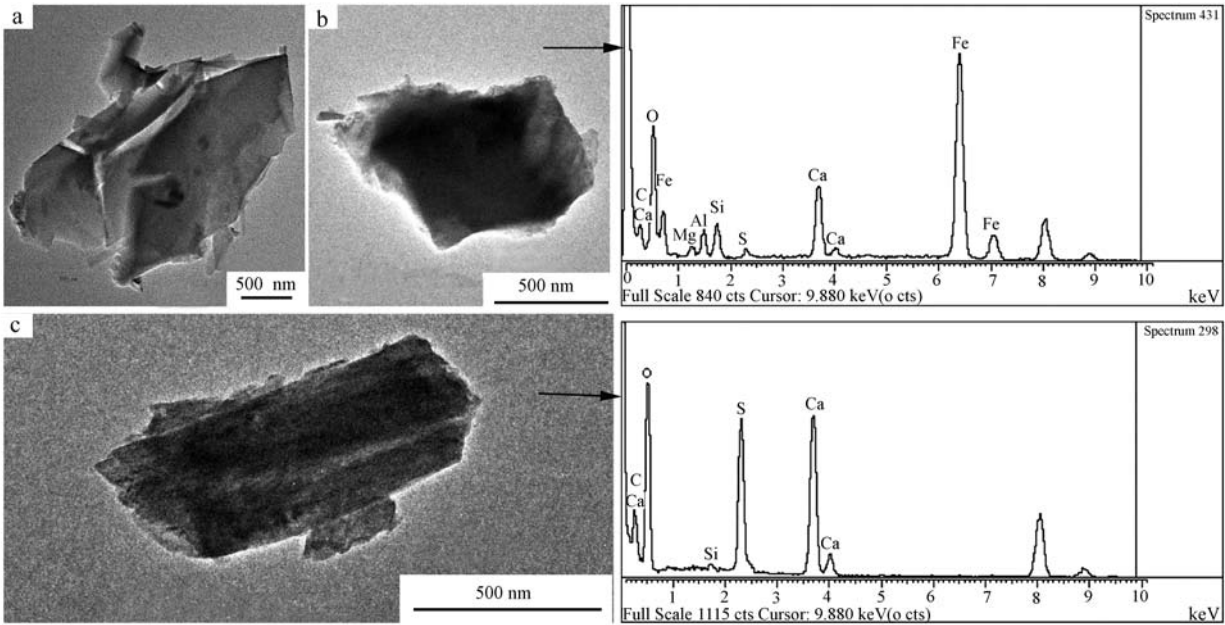


图 1 矿物颗粒的 TEM 图像及能谱图

Fig. 1 TEM images and EDX spectra of mineral particles

2.2 硫酸盐颗粒

在透射电镜下观察,硫酸盐颗粒具有较为特殊的形貌,表现为泡沫状,在高速电子束的照射下,硫酸盐颗粒会迅速分解,留下泡沫转化的残留物(Li, 2003)。图 2a1 和图 2b1 均为硫酸盐颗粒,能谱显示主要阴离子为 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- ,根据阴阳离子的化学平衡,必然存在一种阳离子,但能谱显示缺少这种阳离子,附有 PV9000 能谱仪的 F20 场发射式透射电子显微镜不能识别出 N 元素,可知该阳离子为 NH_4^+ ,颗粒为硫酸铵颗粒或硫酸氢铵颗粒。图 2a2 为强电子光束照射后的形态,在高速电子光束的照射下硫酸盐颗粒迅速分解,形态发生很大变化,中间残留的未分解部分为矿物核,研究表明,碱性矿物颗粒在空气中易与 NO_x 发生非均相反应,生成吸湿性

很强的硝酸盐气溶胶覆盖在矿物表面,再吸附空气中的其他酸性气体如 HCl 和 SO_2 等,会进一步消耗这种碱性矿物组分,从而形成这种核壳结构,直至碱性矿物组分被彻底消耗完(Usher *et al.*, 2003)。对样品中的硫酸盐颗粒进行能谱分析可知,硫酸盐颗粒主要以硫酸铵(硫酸氢铵)和硫酸钠等为主。在京津唐地区霾天气发现了大量硫酸盐颗粒,明显多于晴天。三市晴天硫酸盐颗粒的形貌与成分差别不大;而在霾天气中唐山和天津样品出现的大量硫酸盐颗粒粒径相对大于北京市,最大可达 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,且这种超大颗粒形态发生变化,如图 2b1 所示,出现斑马纹形态。气溶胶中的硫酸盐颗粒主要是空气中的 SO_2 与其他物质发生二次化学反应生成的,它在一定程度上反映了空气中 SO_2 污染。

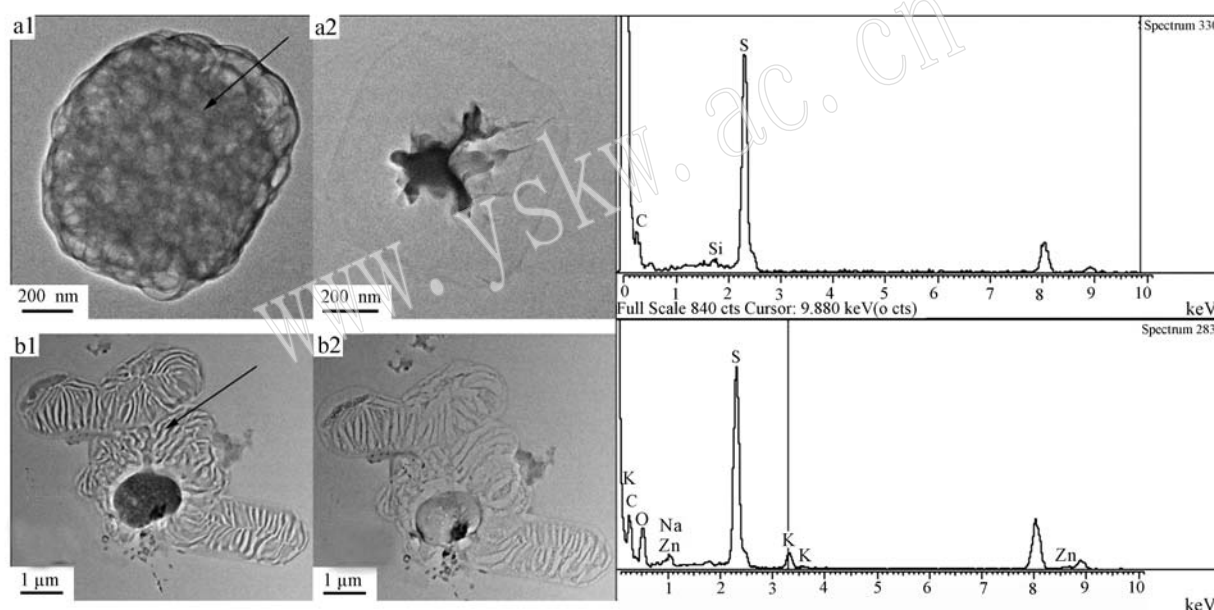


图2 硫酸盐颗粒的TEM图像及能谱图

Fig. 2 TEM images and EDX spectra of sulfate particles

2.3 金属氧化物

三城市样品中的金属氧化物主要为富Fe颗粒和少量的富Zn颗粒,这些颗粒呈现出较规则的球形,对这些金属氧化物进行能谱分析,发现其主要成分是Fe或Zn,通常还含有少量的O、S等其它元素,图3a和3b均为金属Fe。在透射电镜下观察发现,金属氧化物的存在形式为串状集合体(3b)和球形单体(3a),且易与其他颗粒物混合在一起。但此次样品中发现的金属氧化物以球形单体为主,偶尔可见串状集合体。

2.4 烟尘集合体

烟尘集合体以元素碳为主,在高分辨率和高放大倍数的透射电子显微镜(TEM)下观察到的烟尘集合体的显微形貌特征较为明显,分为链状、簇状和蓬松状聚集类型,以簇状和蓬松状烟尘集合体为主,组成烟尘集合体的单个颗粒形态上基本呈浑圆状(图4)。在更大倍数下观察发现,它由洋葱状的纳米晶石墨组成(Wentzel *et al.*, 2003)。烟尘集合体有较强的吸湿性,容易和其他颗粒物吸附混合在一起,烟尘集合体主要来自于燃烧污染源,研究表明,燃煤和

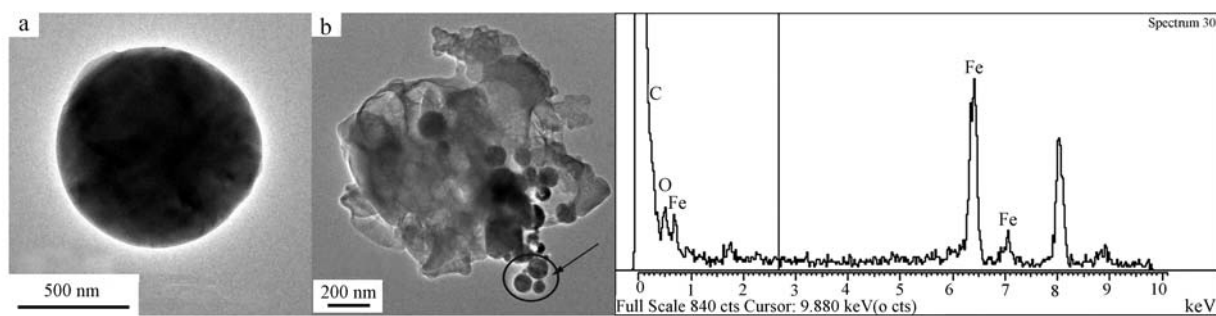


图 3 金属氧化物的 TEM 图像及能谱图

Fig. 3 TEM images and EDX spectra of metal oxide particles

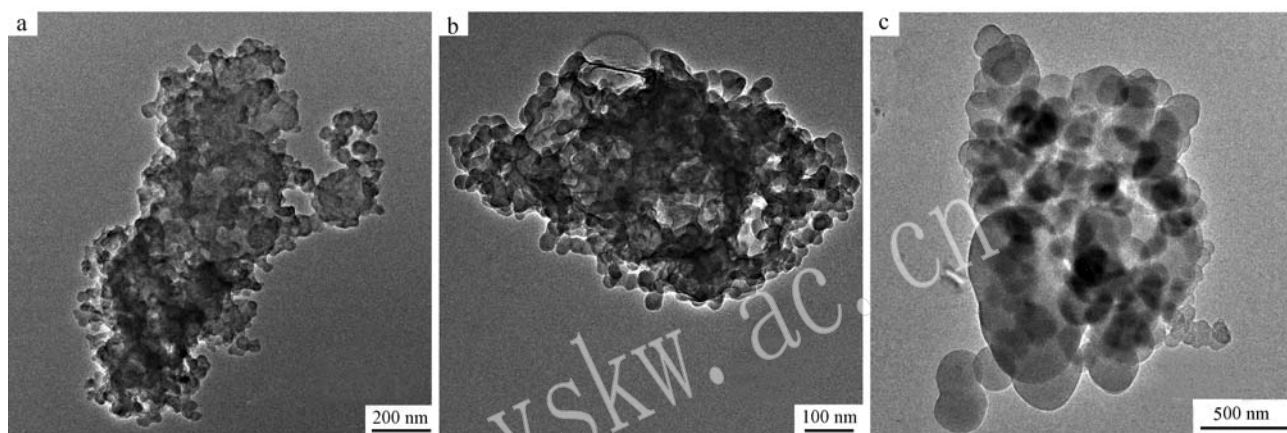


图 4 烟尘集合体 TEM 图像

Fig. 4 TEM images of soot aggregates

机动车尾气是中国城市大气中烟尘的两个最主要来源(邵龙义等, 2006)。不同地域不同污染源排放的烟尘集合体的特征并不完全相同, 汽车尾气排放的烟尘集合体特征以纳米碳球为标志, 而来源于燃煤排放的烟尘集合体则以球形玻璃珠为标志(陈天虎等, 2003)。三市中烟尘集合体的主要存在形式均以簇状和蓬松状为主, 无明显差异, 烟尘集合体主要能谱成分为 C 且通常伴有少量的 Si、S、K 等元素, 粒径

从几百纳米到几个微米均有分布。

2.5 有机颗粒

有机颗粒以碳元素为主, 根据其形貌特征, 可分为规则的有机颗粒(焦油球)和不规则的有机颗粒。

2.5.1 规则有机颗粒(焦油球)

规则的有机颗粒以圆球形的焦油球为主(图 5)。焦油球是生物质和生物燃烧产生的无定形炭质球, 形貌与烟尘的链状或积聚状态有明显的不同, 且为

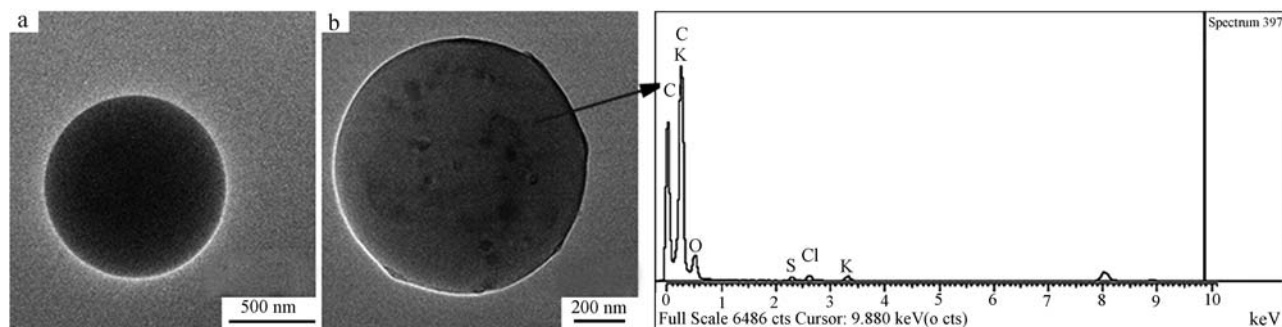


图 5 规则有机颗粒(焦油球)TEM 图像及能谱图

Fig. 5 TEM images and EDX spectra of regular organic particles (tar balls)

高分子有机聚合物,难溶于水,在可见光波段能轻微吸收光线(Pósfai *et al.*, 2004),焦油球表面光滑,呈规则的球形,且性质稳定,在透射电镜的高能电子束下无明显变化。焦油球的浓度会影响大气的散射与吸光效率,在大气化学反应中起到重要作用。在透射电镜观察下三市样品中均发现了少量的焦油球颗粒。

2.5.2 不规则有机颗粒

有机颗粒除焦油球外,大部分为不规则的形状(图6),其能谱成分主要为C元素,呈现较高峰值,同时含少量的S和K等元素,在强电子束下性质稳定,来源主要为汽车尾气和燃煤等,没有特定的形貌。在京津唐三市的样品中,均有不规则的有机颗粒出现。

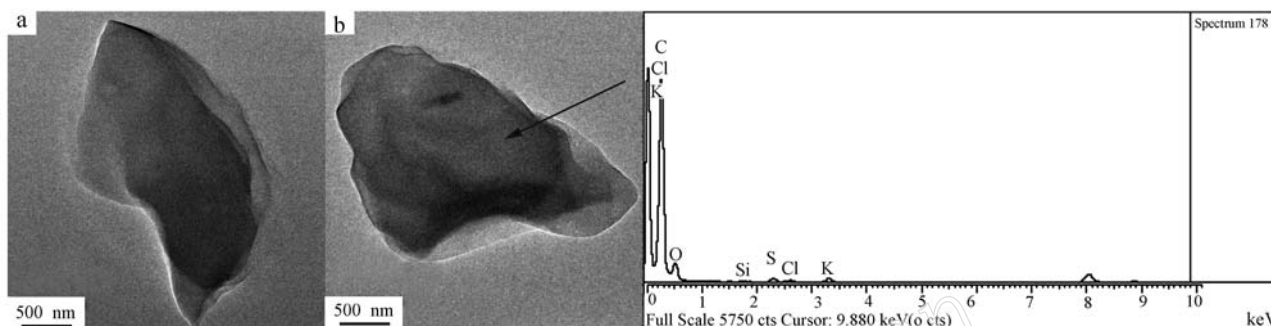


图6 不规则有机颗粒的TEM图像及能谱图

Fig. 6 TEM images and EDX spectra of irregular organic particles

2.6 燃煤飞灰

燃煤飞灰的粒度变化较大,从50 nm到几微米都有,形貌呈较规则的球形,其主要来源是煤燃烧以及工厂排放。能谱图分析显示,燃煤飞灰一般由Al和Si组成,有时还含有一定的Ca和Fe等元素,其存在形式主要有球形单体和球形集合体两种(图7)。燃煤飞灰表面常吸附超细颗粒,容易与其他颗粒混合在一起,表面易发生大气化学反应。在透射电子显微镜观察下,京津唐地区北京、唐山、天津三城市样品中均有燃煤飞灰出现,且燃煤飞灰基本都以球形单体的形式存在,易与其他颗粒物混合在一起。

2.7 NaCl颗粒

在此次研究中,只在天津市样品中发现了少量的NaCl颗粒,这是由于天津为临海城市,与海洋大气存在一定的颗粒物交换。NaCl颗粒初始形态是晶状规则立方体,此次样品中发现的NaCl颗粒已逐渐老化,没有规则形状(图8)。采样期间天津市空气相对湿度极大,最高达100%,使得颗粒物表面大气化学反应强烈,NaCl颗粒老化速度加快,呈现不规则的形状。

因NaCl颗粒仅出现在天津样品中且其含量较少,现对除NaCl外的其他单颗粒进行统计分析,结

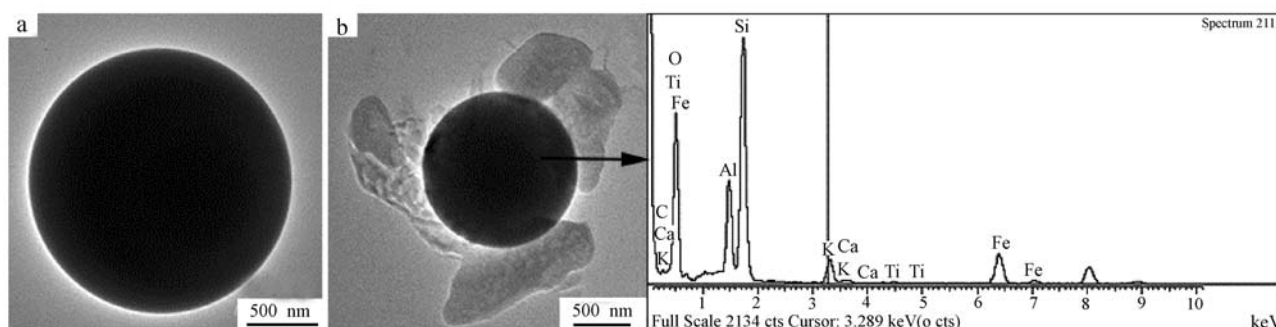


图7 燃煤飞灰TEM图像及能谱图

Fig. 7 TEM images and EDX spectra of coal fly ash

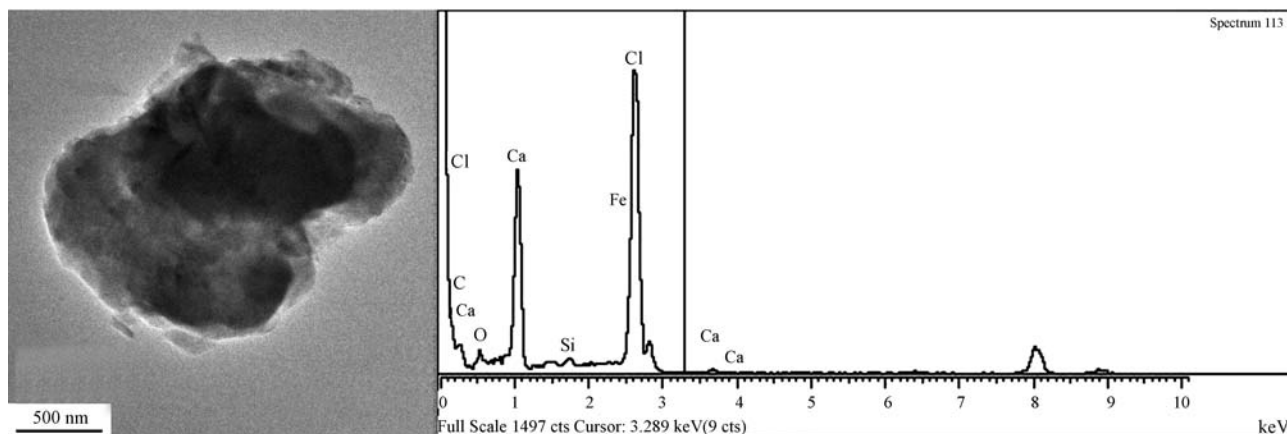


图 8 NaCl 颗粒的 TEM 图像及能谱图

Fig. 8 TEM images and EDX spectra of sea salt particles

果如图 9。由于霾天的气溶胶单颗粒大量的吸湿和合并,典型的单矿物颗粒相对减少,但形成大量混合颗粒,而在相对湿度较高的霾天,硫酸盐颗粒大量生长,出现激增现象。其他颗粒的含量变化相对较小。

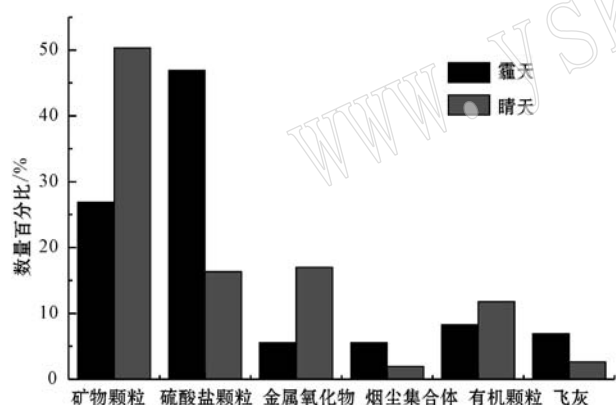


图 9 霾天和晴天不同类型单颗粒的数量相对丰度

Fig. 9 Histogram showing types and number percentages of individual particles in the aerosols in haze and sunny days

3 单颗粒的元素富集类型及硫酸盐化特征

3.1 元素的富集类型

Okada 等(2005)基于 SEM-EDX 的分析结果,根据矿物中 10 种常见元素 Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe 的质量分数 $P(X)$ 值将矿物颗粒分为 9 大类。为了分析华北地区气溶胶单颗粒的元素特征,采用 Okada 对矿物颗粒的分类方法将矿物颗粒和混合颗粒等矿物含量较高的气溶胶单颗粒中的 10 种元素

进行了分类。具体方法为: ①用公式 $P(X) = X / (Na + Mg + Al + Si + S + Cl + K + Ca + Ti + Fe) \times 100\%$ 计算 $P(X)$; ②以所测样点颗粒中 $P(X)$ 值最大的元素命名为富 X 颗粒; ③对富 X 颗粒进一步划分,规则是若 $P(X)$ 最大值 $> 65\%$ 则将颗粒归为 X 质颗粒,若 $P(X)$ 最大值 $< 65\%$ 则将此颗粒归为 $P(X)$ 值最大的元素 + $P(X)$ 值第二大的元素颗粒,如 Si + Al 颗粒(李卫军等,2008b)。统计结果如表 2 所示,根据元素的富集类型,华北地区气溶胶单颗粒可分为富 S 颗粒(28.7%)、富 Si 颗粒(26.3%)、富 Fe 颗粒(13.8%)、富 Ca 颗粒(11.8%)、富 Cl 颗粒(7.1%)、富 Al 颗粒(4.2%)和其他颗粒。

研究表明,富 Si 颗粒主要来自于地面土壤中的硅酸盐类(李卫军等,2008b),其中 Si + Al 颗粒主要来自于地面中长石类和黏土类矿物。富 Ca 颗粒来源包括地表土壤、二次道路扬尘、建筑工地、远距离输送等,其中 Ca 质颗粒一般被认为是地面来源的方解石,Ca + Si 矿物颗粒被认为是源于建筑工地水泥,主要成分是硅酸钙类,Ca + Mg 矿物颗粒被认为是地面来源的白云山,Ca + S 颗粒一般被认为是富钙颗粒表面被硫酸盐化或是二次生成的石膏颗粒(Zhang *et al.*, 2005)。

富 Fe 颗粒一部分源于地壳矿物,如赤铁矿和硅酸铁等,一部分源于人为排放,如工厂、工地电焊等(李卫军等,2008a)。富 Fe 颗粒整体在晴天和霾天所占比例无明显差别,但晴天以 Fe 质颗粒为主,而霾天以 Fe + Ca 和 Fe + Si 颗粒等为主,推测为霾天空气湿度较大,使得富 Fe 颗粒和其他颗粒发生碰并从而混合成一个混合颗粒。

表 2 京津唐城市群 2013 年 1 月霾事件气溶胶单颗粒类型与成分特征

Table 2 Types and compositional characteristics of individual aerosol particles collected during the haze episodes over the Beijing-Tianjin-Tangshan area in January 2013

颗粒类型	主要元素平均值及标准偏差/%	晴天		霾天		
		个数	个数百分比/%	个数	个数百分比/%	
富 S	S 质	S(82 ± 1.4)	13	6.1	50	25.8
	S + K	S(52 ± 2.1), K(29 ± 2.0), (Na, Si, Ca, Cl, Fe)	2	0.9	14	7.2
	S + Si	S(49 ± 2.8), Si(22 ± 1.7), (K, Ca, Al, Na)	2	0.9	10	5.2
	S + Ca	S(52 ± 1.37), Ca(29 ± 2.2), (Si, Al, Na, K, Cl)	3	1.4	7	3.6
	S + Fe	S(51 ± 1.0), Fe(30 ± 5.4), (K, Cl, Si)			4	2.1
	S + Na	S(35.0), Mg(27.7), Ca(25.8)			4	2.1
	S + Cl	S(48 ± 3.7), Cl(28 ± 3.7), (K, Na, Si)	3	1.4	2	1.0
	S + Al	S(45 ± 3.6), Al(28 ± 9.5), (K, Cl)	1	0.5	1	0.5
	S + Mg	S(49 ± 5.1), Na(27 ± 1.7), (K, Mg, Ca)	1	0.5		0.0
	合计		25	11.7	92	47.4
富 Si	Si + Al	Si(48 ± 1.1), Al(29 ± 1.4), (Fe, Ca, Na, K)	26	12.2	22	11.3
	Si 质	Si(79 ± 2.5)	14	6.6	7	3.6
	Si + S	Si(45 ± 4.4), Ca(25 ± 2.7), (K, Mg, Al)	6	2.8	4	2.1
	Si + Fe	Si(47 ± 3.7), Fe(24 ± 2.9), (Al, Mg, Cl, Ca, S)	7	3.3	3	1.5
	Si + Mg	Si(40 ± 3.4), Mg(26 ± 2.5), (Fe, Al, Cl, K, Si)	5	2.3	3	1.5
	其他		8	3.8	8	4.1
	合计		66	31.0	41	21.1
富 Ca	Ca 质	Ca(92 ± 1.8)	8	3.8	2	1.0
	Ca + S	Ca(50 ± 1.6)S(34 ± 2.0)(Si, Mg, Al, Fe, Na)	14	6.6	6	3.1
	Ca + Si	Ca(47 ± 3.5)Si(21 ± 1.2)(Mg, Al, Fe, S)	9	4.2	1	0.5
	其他		8	3.8		
	合计		39	18.3	9	4.6
富 Fe	Fe 质	Fe(85 ± 1.7)	25	11.7	16	8.2
	Fe + S	Fe(46 ± 12.7)S(34 ± 6.4)(K, Ti)			2	1.0
	Fe + Ca	Fe(54 ± 1.6)Ca(22 ± 0.6)(Si, S)	1	0.5	3	1.5
	Fe + Si	Fe(44 ± 4.0)Si(26 ± 3.4)Al(20 ± 9.4)	2	0.9	1	0.5
	其他		2	0.9	4	2.1
	合计		30	14.1	26	13.4
富 Cl	Cl 质	Cl(78.56 ± 3.64)	9	4.2		
	Cl + S	Cl(48 ± 5.3)S(32 ± 2.1)(K, Fe, Na, Mg, Si)	9	4.2	1	0.5
	Cl + Na	Cl(50 ± 4.4)Na(33 ± 2.1)(Si, Ca, Ti)	6	2.8	2	1.0
	Cl + Si	Cl(42 ± 8.2)Si(20 ± 1.4)Al(18 ± 4.1)	2	0.9		
	合计		26	12.2	3	1.5
富 Al	Al 质	Al(83.30 ± 3.37)	3	1.4	2	1.0
	Al + Si	Al(43 ± 5.0), Si(31 ± 4.3), (Ca, Fe)	4	1.9	2	1.0
	Al + Mg	Al(60 ± 4.2), Mg(22 ± 3.7), (Na, Si)	1	0.5	1	0.5
	其他		3	1.4	1	0.5
	合计		11	5.2	6	3.1
其他	Ti, Na, K, Mg 等	16	7.5	17	8.8	

3.2 单颗粒的硫酸盐化特征

不同天气下富 S 颗粒所占比例差异较大,在霾天气达 47.4%,说明在霾天气条件下,由于空气中相对湿度增加,更容易发生二次化学反应。城市大气中矿物颗粒表面的硫酸盐化现象表明了硫元素的富集和人为污染的严重性。霾天气多处于静风,相对湿度接近或超过饱和状态,人为排放的 SO₂ 很难被

远距离输送,在排放源附近的近距离内就会发生一系列的大气化学反应并转化成硫酸盐,所以霾天气硫酸盐含量一般很高(图 9)。晴天富 Ca 颗粒为 18.3%,而霾天气仅为 4.6%;霾天富 S 颗粒大量增加,在富 S 颗粒中 S + K、S + Ca 等颗粒的数量相对较多,且在 SO₂ 污染较低的晴天 Ca + S 颗粒含量也较多,说明了 Ca、K 等碱性矿物雾水酸性有一定的缓

冲作用。Si 元素与 Ca 元素表现出相似的规律,但 Si 一般不与 SO₂ 发生化学反应,这很可能是这种颗粒与硫酸盐发生非均相的混合,也可能作为一种凝结核促进硫酸盐颗粒的生成并吸附在其表面。

对京津唐城市群三市北京 93 个、唐山 190 个、天津 126 个气溶胶单颗粒的 Si、S、Ca 这 3 种元素进行统计,并做三角相图,如图 10。其中 Si 元素代表地面来源的矿物颗粒,Ca 代表碱性矿物的来源标志,S 则代表人为污染来源。图中有一条 CaSO₄ 线,落在线上的点代表了该颗粒成分以 CaSO₄ 的形势存在,且 S/Ca 值为 0.8。当 S/Ca 值小于 0.8 时,颗粒物发生部分化学修改,为轻硫酸盐化现象,当 S/Ca 值大于 0.8 时,为重硫酸盐化现象,同时也说明还有另外一种阳离子和剩余的 SO₄²⁻ 结合,可能是 NH₄⁺,但 EDX 的能谱不能探测 NH₄⁺,已经有研究表明 NH₄⁺ 是雾水中的一种主要离子(Minami and Ishizaka, 1996; Kulshrestha *et al.*, 2005)。

对京津唐采样点的单颗粒的 S/Ca 值进行统计分析,结果如表 3。对比晴天和霾天气,晴天不含 S

的颗粒数量相对霾天较少,晴天不含Ca的颗粒数量相对霾天较多;天津市和唐山市霾天气颗粒物的 S/Ca 值的平均值远大于霾天,硫酸盐化程度明显高于晴天,且颗粒物表面与空气中 SO₂ 发生非均相反应生成大量的硫酸铵和硫酸氢铵颗粒使得大部分颗粒的 S/Ca 值大于 0.8;北京市霾天 S/Ca 值的平均值稍大于晴天,由于北京市矿物颗粒中发现的 Ca 标志碱性矿物较少,使得北京市晴天和霾天气 S/Ca 区间矿物颗粒比例相差不大;霾天气中,北京市空气湿度明显低于唐山市和天津市,因而矿物颗粒表面的非均相化学反应相对较弱,天津多为大雾天气,空气相对湿度高,因而颗粒物表面的非均相反应强度也最高,说明了霾天气的大气环境(相对湿度增加)有利于促进硫酸铵盐的生成。

4 结论

(1) 2013 年 1 月华北地区发生重霾事件,颗粒物的混合状态比较复杂,且颗粒间容易发生聚集,华

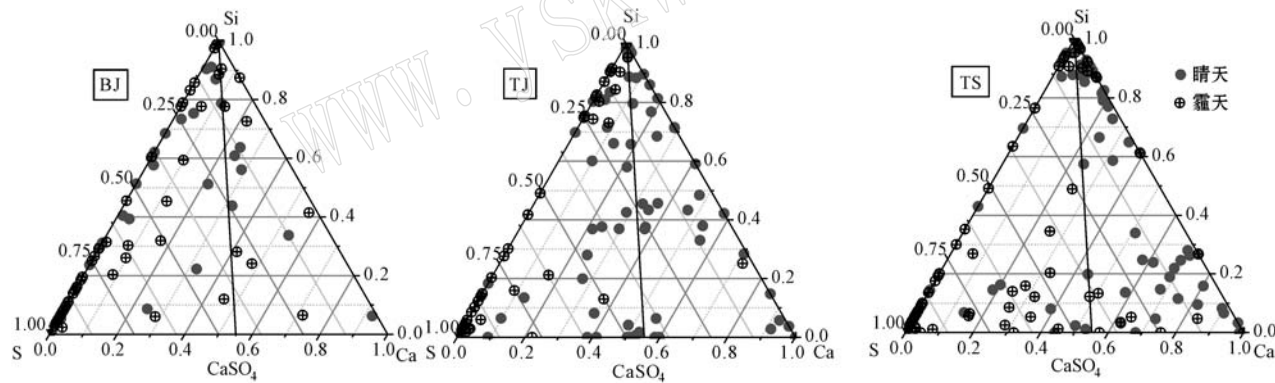


图 10 不同天气下 Si-S-Ca 三角相图

Fig. 10 Triangles showing the Si-S-Ca relative percentages of individual mineral particles under different meteorological conditions in the Beijing-Tianjin-Tangshan area

表 3 京津唐城市群 2013 年 1 月霾事件含 S 气溶胶单颗粒特征

Table 3 Characteristics of the S-containing aerosol particles collected during the haze episodes over the Beijing-Tianjin-Tangshan area in January 2013

地点		无硫酸盐化(不含 S)		轻硫酸盐化		重硫酸盐化		不含 Ca		S/Ca 值
		个数	相对含量/%	个数	相对含量/%	个数	相对含量/%	个数	相对含量/%	
北京	晴天	2	4.44	6	13.33	13	28.89	24	53.33	6.46
	霾天	1	2.08	8	16.67	12	25.00	27	56.25	7.13
天津	晴天	15	19.74	21	27.63	25	32.89	15	19.74	1.54
	霾天	0	0.00	2	4.00	13	26.00	35	70.00	14.12
唐山	晴天	14	14.89	32	34.04	11	11.70	37	39.36	0.74
	霾天	8	8.33	8	8.33	22	22.92	58	60.42	8.79

北地区气溶胶中矿物颗粒和复杂的二次颗粒较多,气溶胶单颗粒在透射电镜下可分辨出矿物颗粒、硫酸盐颗粒、金属氧化物、烟尘集合体、有机颗粒、飞灰,仅在天津发现少量的NaCl颗粒。

(2) 根据元素的富集类型,华北地区气溶胶单颗粒可区分为富S颗粒(28.7%)、富Si颗粒(26.3%)、富Fe颗粒(13.8%)、富Ca颗粒(11.8%)、富Cl颗粒(7.1%)、富Al颗粒(4.2%)和其他颗粒。晴天以富Si颗粒(31%)和富Ca颗粒(18.3%)为主,霾天以富S颗粒(47.4%)和富Si颗粒(21.1%)为主。

(3) 天津市和唐山市霾天气颗粒物的S/Ca值的平均值远大于晴天,硫酸盐化程度明显高于晴天,且颗粒物表面与空气中SO₂发生非均相反应生成大量的硫酸铵和硫酸氢铵颗粒使得大部分颗粒的S/Ca值大于0.8。晴天富Ca颗粒为18.3%,而霾天气仅为4.6%;霾天富S颗粒大量增加,在富S颗粒中S+K、S+Ca等颗粒的数量相对较多,且在SO₂污染较低的晴天Ca+S颗粒含量较多说明了华北地区大气中这些含Ca、K等的碱性矿物对雾水酸性有缓冲作用。

References

- Chen Tianhu and Xu Huifang. 2003. TEM investigation of atmospheric particle settings in environmental mineralogy[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 425~428(in Chinese with English abstract).
- Gao Yi and Zhang Meigen. 2014. Numerical simulation of a heavy fog-haze episode over the North China Plain in January 2013[J]. *Climatic and Environmental Research*, 19(2): 140~152(in Chinese with English abstract).
- Huang Rujin, Zhang Yanlin, Bozzetti Carlo, *et al.* 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 514(7521): 218~222.
- Kulshrestha M J, Sekar R, Krishna D, *et al.* 2005. Deposition fluxes of chemical components of fog water at a rural site in north-east India[J]. *Tellus*, 57B: 436~439.
- Li Jia. 2003. TEM study of aerosol particles from clean and polluted marine boundary layers over the North Atlantic[J]. *Journal of Geophysical Research*, 108(D6): 335~346.
- Li Weijun, Shao Longyi, Shi Zongbo, *et al.* 2008a. Physical and chemical characteristics of individual mineral particles in an urban fog episode[J]. *Environmental Science*, 29(1): 253~258(in Chinese with English abstract).
- Li Weijun, Shao Longyi, Yu Hua, *et al.* 2008b. Individual dust particles of long-range transport over continent of China: types and sulfuric heterogeneous reactions[J]. *China Environmental Science*, 28(3): 193~197(in Chinese with English abstract).
- Li Weijun, Shao Longyi, Zhang Daizhou, *et al.* 2015. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 1~20.
- Li Zexi, Shao Longyi, Fan Jingsen, *et al.* 2013. Morphologies and elemental compositions of individual particles under different weather conditions in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 33(9): 1546~1552(in Chinese with English abstract).
- Lü Xiaopu, Cheng Hairong, Wang Zuwu, *et al.* 2013. Analysis of a wide range haze pollution in China[J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology(Natural Science Edition)*, 28(3): 104~110(in Chinese with English abstract).
- Meng Xiaoyan, Yu Yu, Zhang Zhifu, *et al.* 2014. Preliminary study of dense fog and haze events' formation over Beijing-Tianjin-and-Hebei Region in January of 2013[J]. *Environmental Science & Technology*, 37(1): 190~194(in Chinese with English abstract).
- Minami Yukiya and Ishizaka Yutaka. 1996. Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan[J]. *Atmospheric Environment*, 30(19): 3363~3376.
- Mu Quan and Zhang Shiqiu. 2015. Assessment of the Trend of Heavy PM2.5 Pollution Days and Economic Loss of Health Effects during 2001~2013[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 51(4): 694~706(in Chinese with English abstract).
- Okada Kikuo, Qin Yu and Kai Kenji. 2005. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China[J]. *Atmospheric Research*, 73(1~2): 45~67.
- Pósfai Mihály, Gelencsér András, Simonics Renáta, *et al.* 2004. Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning[J]. *Journal of Geophysical Research*, 109(D6): 539~547.
- Shao Longyi, Yang Shushen and Shi Zongbo. 2006. A Study on Physico-chemistry and Bioreactivity of Inhalable Particulates in Urban Air[M]. Beijing: China Meteorological Press, 28~54(in Chinese with English abstract).
- Sun Qiang, Fan Xuehua and Li Yanwei. 2015. Vertical distribution of aerosol optical properties during hazy days in North China Plain in January 2013[J]. *Journal of Remote Sensing*, 19(3): 520~529(in Chinese with English abstract).
- Usher C R, Michel A E and Grassian V H. 2003. Reactions on mineral

- dust[J]. *Chemical Reviews*, 103(12): 883~940.
- Wang Zifa, Li Jie, Wang Zhe, *et al.* 2014. Modeling study of regional severe hazes over mid-eastern China in January 2013 and its implications on pollution prevention and control[J]. *Science China Earth Sciences*, 57(1): 3~13.
- Wentzel M, Gorzawski H, Naumann K H, *et al.* 2003. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols[J]. *Journal of Aerosol Science*, 34(10): 1 347~1 370.
- Yang Shushen and Shao Longyi. 2007. The study of atmospheric fine particles by transmission electron microscopy[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 27(2): 185~189(in Chinese with English abstract).
- Yang Shushen, Shao Longyi, Li Jinjuan, *et al.* 2005. Application of transmission electron microscopy in individual aerosol particle analysis[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 24(4): 608~611(in Chinese with English abstract).
- Zhang Daizhou, Shi Guangyu, Iwasaka Yasunobu, *et al.* 2005. Anthropogenic calcium particles observed in Beijing and Qingdao, China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, (5): 261~276.
- 高 怡, 张美根. 2014. 2013 年 1 月华北地区重雾霾过程及其成因的模拟分析[J]. *气候与环境研究*, 19(2): 140~152.
- 李卫军, 邵龙义, 时宗波, 等. 2008a. 城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征[J]. *环境科学*, 29(1): 253~258.
- 李卫军, 邵龙义, 余华, 等. 2008b. 内陆输送过程中沙尘单颗粒类型及其非均相反应[J]. *中国环境科学*, 28(3): 193~197.
- 李泽熙, 邵龙义, 樊景森, 等. 2013. 北京市不同天气条件下单颗粒形貌及元素组成特征[J]. *中国环境科学*, 33(9): 1 546~1 552.
- 吕效谱, 成海容, 王祖武, 等. 2013. 中国大范围雾霾期间大气污染特征分析[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 28(3): 104~110.
- 孟晓艳, 余 予, 张志富, 等. 2014. 2013 年 1 月京津冀地区强雾霾频发成因初探[J]. *环境科学与技术*, 37(1): 190~194.
- 穆 泉, 张世秋. 2013. 2013 年 1 月中国大面积雾霾事件直接社会经济损失评估[J]. *中国环境科学*, 33(11): 2 087~2 094.
- 邵龙义, 杨书申, 时宗波. 2006. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究[M]. 气象出版社, 28~54.
- 孙 强, 范学花, 李艳伟. 2015. 2013 年 1 月华北灰霾气溶胶光学特性的垂直分布[J]. *遥感学报*, 19(3): 520~529.
- 杨书申, 邵龙义. 2007. 大气细颗粒物的透射电子显微镜研究[J]. *环境科学学报*, 27(2): 185~189.
- 杨书申, 邵龙义, 李金娟, 等. 2005. 透射电镜在气溶胶单颗粒分析中的应用[J]. *辽宁工程技术大学学报*, 24(4): 608~611.

附中文参考文献

- 陈天虎, 徐慧芳. 2003. 大气降尘 TEM 观察及其环境矿物学意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 425~428.