

城市大气气溶胶细粒子的化学成分及其来源

于凤莲

(中国气象科学研究院,北京 100081)

提 要

大气气溶胶细颗粒物(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$)是近年来大气气溶胶研究的热点。细粒子中含有多种化学元素与化合物。细粒子中的化学成分随时空变化而变化。细粒子主要来自车辆尾气、化石、油料及生物质燃料燃烧等人为排放源和二次污染。

关键词: 细颗粒物 化学成分 气溶胶来源

引 言

大气气溶胶是当今大气化学研究的前沿领域,对流层气溶胶是最突出的研究对象。气溶胶的物理化学特征研究一直是大气环境研究的重要而普遍的问题^[1]。早期的研究对象着重于直接排放的一次污染颗粒物,20世纪70年代起逐渐从总悬浮颗粒物TSP的研究转向可吸入颗粒物 PM_{10} ,20世纪90年代后期,二次颗粒物研究受到重视。现今则侧重 $PM_{2.5}$ 以及亚微米和纳米级超细颗粒,从总体颗粒到单个颗粒及单一种类的研究^[1,2]。

近年来,人们认识到大气气溶胶中的细颗粒物 PM_{10} (空气动力学直径小于 $10\mu m$ 的颗粒)、 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径小于 $2.5\mu m$ 的颗粒)易于富集空气中的有毒重金属、酸性氧化物、有机污染物、细菌和病毒^[3],并可进入人的肺部,对人体健康的危害远比粗颗粒物大^[4],还可导致城市大气能见度的降低^[5]。研究细粒子,尤其是城市大气气溶胶细粒子的物理化学特征及产生的影响,成为当今城市大气环境及大气气溶胶研究的热点。

中国目前对城市大气气溶胶细粒子的研究正在起步,还没有进行过系统的研究^[4]。本文对国内外(侧重国外)近年来有关城市大气气溶胶中的细粒子的化学成分和来源研究

进展情况进行综合介绍,供从事大气环境研究工作者参考。

1 城市大气气溶胶细粒子的化学成分

城市大气中悬浮的颗粒物,尤其是细颗粒物中的化学成分分析,是近年来大气化学分析研究的重点。气溶胶颗粒物的化学组分,除一般无机元素外,还有元素碳(EC)、有机碳(OC)、有机化合物(尤其是挥发性有机物(VOC)、多环芳烃(PAH)和有毒物)、生物物质(细菌、病菌、霉菌等)。用X-荧光光谱对 $PM_{2.5-10}$ 气溶胶样品中的化学成分进行元素分析,目前已发现化学元素种类非常多,这些元素有:铝(Al)、硅(Si)、钙(Ca)、磷(P)、钾(K)、钒(V)、钛(Ti)、铁(Fe)、锰(Mn)、钡(Ba)、砷(As)、镉(Cd)、钪(Sc)、铜(Cu)、氟(F)、钴(Co)、镍(Ni)、铅(Pb)、锌(Zn)、锆(Zr)、硫(S)、氯(Cl)、溴(Br)、硒(Se)、镓(Ga)、锗(Ge)、铷(Rb)、锶(Sr)、钇(Y)、钼(Mo)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、锡(Sn)、锑(Sb)、碲(Te)、碘(I)、铯(Cs)、镧(La)、钨(W)、金(Au)、汞(Hg)、铬(Cr)、铀(U)、铪(Hf)、镱(Yb)、钍(Th)、钽(Ta)、铽(Tb)等。细颗粒物中还有各种化合物及离子、硫酸盐、硝酸盐等。

气溶胶的化学成分十分复杂,不同的时间和空间,气溶胶的化学成分是不同的(研究

分析方法和取样的时空差别也产生一些差异),甚至差别很大(见表1)。

表1 城市大气中PM_{2.5}细粒子中的化学成分比较

城市名称	元素及化合物名称									
韩国汉城背景站 ^[6]	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	K	OC	EC				
西班牙5个站 ^[7]	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	OC	EC	SiO ₂					
	Al ₂ O ₃	Ca	K	Mg	Fe	Cl ⁻				
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Na							
印度亚格拉 ^[8]	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	NO ₃ ⁻			
	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻								
葡萄牙 ^[9]	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺					
	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	BC					
	OC	Al	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe			
	Mn	Ni	V	Zn	As	Sb				
澳大利亚布里斯班 ^[10]	H ⁺	EC	Al	Si	S	Cl	K	Ca		
	Ti	Mn	Fe	Zn	Br	Pb				
加拿大 ^[11]	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K		
	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu		
	Zn	Br	Pb	SO ₄	NO ₃	F				
荷兰 ^[12]	V	Na	Si	K	Mn	Fe	Cu	H		
	EC									
武汉、广州、重庆、兰州 ^[3]	Al	Si	Ca	P	K	V	Ti	Fe		
	Mn	Ba	As	Cd	Sc	Cu	Co	Ni		
	Pb	Zn	Zr	S	Cl	Br	Se	Ga		
	Ge	Rb	Sr	Y	Mo	Rh	Pd	Ag		
	Sn	Sb	Te	I	Cs	La	W	Au		
	Hg	Cr								
北京 ^[13,14]	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr		
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se			
	Br	Sr	Pb	VOC						
北京北郊 ^[19]	S	Fe	Ca	Al	K	Na	Mg	Zn		
	P	Ti	Ba	Pb	Mn	Cu	V	As		
	Cr	Br	Rb	Sb	Ga	Ce	Se	Mo		
	La	Co	Nd	Th	Sc	Cs	W	U		
	Hf	Sn	Yb	Eu	Ta	Tb	Lu			

应用富集因子研究颗粒物中的富集元素的程度^[3,14,15],确定富集因子值大于10的为富集元素。富集因子公式为:

$$K = (C_i/C_n)a/(C_i/C_n)b$$

式中 C_i 为研究元素 i 的浓度, C_n 为选定的参比元素的浓度, a 是研究中颗粒物元素与参比元素的比值, b 是土壤中相应元素的平均含量与参比元素的平均含量比值。

富集因子研究表明:在一些大城市中,硫、氯、硒、砷、溴、铜、锌、铝、铬、铅、镍为富集元素。其中硫、铅、硒、砷、溴、氯富集倍数最大,有的高达数千倍。图1是富集因子检测

结果。

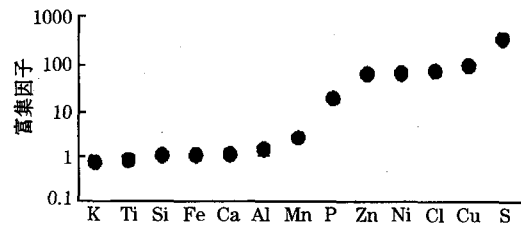


图1 颗粒物元素浓度富集因子^[15]

R.M. Esber 等人检测分析了西班牙气溶胶粒子串(团或群)及单个粒子的化学成分。选定 0.05 ~ 0.3 μm、0.3 ~ 2 μm、2 ~ 3.5 μm 的尺寸范围作为 3 种不同的粒子取样标准进行取样分析。对 2 ~ 3.5 μm 型粒子分析得出 5 组粒子串(团或群)的化学组成范围(平均百分比构成)是:硅(Si)(8.9% ~ 16.4%)、磷(P)(4.6% ~ 8%)、硫(S)(8.8% ~ 11.6%)、氯(Cl)(4.6% ~ 13.2%)、钙(Ca)(21.7% ~ 32.1%);而钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、钾(K)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、溴(Br)、铅(Pb)微量,数值范围在 0.7% ~ 5.7%。在所有的粒子中最主要且最大量的元素是硅、磷、硫、氯和钙。

2 城市大气气溶胶细粒子的来源

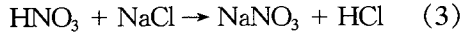
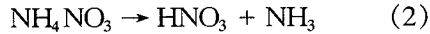
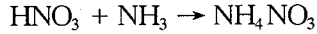
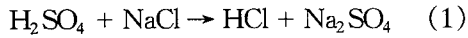
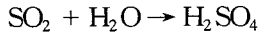
气溶胶的来源是大气气溶胶研究的又一个重要方面。大气气溶胶的污染源可分为自然源、人为源与地球化学源,还有二次颗粒物。

①自然源包括土壤扬尘、海盐、植物花粉、孢子、细菌等。自然界中的灾害事件,如火山爆发向大气中排放了大量的火山灰,森林大火或裸露的煤原大火及尘暴事件都会将大量细颗粒物输送到大气层中。

②人为源包括固定源和流动源。固定源包括各种燃料燃烧源,如发电、冶金、石油、化学、纺织印染等各种工业过程、供热、烹调过程中燃煤与燃气或燃油排放的烟尘。流动源主要是各类交通工具在运行过程中使用燃料时向大气中排放的尾气。

③二次生成物的形成机理是近年来气溶胶来源研究的一个热点,也是难点。对于大气气溶胶中的二次颗粒物的来源有不同的说

法:一是认为在大气中存在着一系列复杂的化学反应,实现由气体到粒子的相态转换。如:



当 NH_4NO_3 与 HNO_3 等倍时,式(2)是一可逆反应。当大气温度在 $30 \sim 42^\circ\text{C}$ 、相对湿度在 $70\% \sim 100\%$ 时,有利于硝酸铵的生成^[8]。研究表明,大气中的硝酸盐和硫酸盐是二次颗粒物的主要化学成分。二是认为大气高层中的雨滴、冰晶蒸发后的凝结核由下沉气流带到大气的低层。三是对于某一国家或地区而言,从其他临近国家或地区经大气的长距离输送而来。韩国和日本的大气气溶胶来源研究发现,在韩国、日本的一些地方有从遥远的撒哈拉大沙漠或中国的西北吹来的沙尘。在欧洲的各国,由于相互毗邻,地理距离很近,气溶胶的大气输送作用更加明显。

不同的国家和地区,其能源结构不同,工业生产布局与工艺方法不同,经济发展速度与管理水平不同,其气溶胶细粒子的污染程度有很大差异。其中大气气溶胶,尤其是细粒子的发生源也有很大不同。目前普遍应用受体模型技术研究分析全球、区域城市大气环境中的细粒子发生源,得出某地区、某城市的不同来源分布。例如,Chan等在澳大利亚的布里斯班进行的细粒子研究得出细粒子的主要来源是^[10]:扬尘占总量的25%,机动车尾气(不含二次污染物)13%,海盐12%,富钙和钛化合物11%,生物质燃烧7%,元素碳和二次污染物15%。

H. Andrew Gray等人^[17]开发出一种拉格朗日网格内颗粒物空气质量模式,研究了源对大气中细粒子元素碳和主要的细碳粒子总浓度的贡献后,得出美国洛杉矶市中黑色的元素碳粒子(EC)主要来自公路上使用的柴油发动机的尾气。微细粒子的总碳粒浓度($\text{TC} = \text{EC} + \text{OC}$),主要是来自大量的各种类型的排放源,包括以汽油和柴油为动力的机

动车辆,燃油和燃气的固定燃烧源,各种工业生产、道路粉尘、火炉、香烟和食品烹调造成的。

一些研究针对不同的排放源对不同尺度的细粒子和/或粒子中的各元素进行百分率贡献的评估(如表2)。

表2 各类排放源对细粒子(TSP、 PM_{2-10} 、 PM_2)的百分率贡献^[18]

排放源	TSP	PM_{2-10}	PM_2
土壤扬尘	63±2	21±2	14±3
生物质燃烧		6±1	8±2
海洋气溶胶		18±2	
矿山飞灰		13±2	
二次颗粒物			25±1
公路灰尘	13±2	12±1	13±2
车辆尾气	6±1	17±2	17±2
燃煤	11±2	10±3	10±2
工业	4±1	2±2	13±2
水泥	1±1		

注:表中“±”为标准误差

近年来,用光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、场发射扫描电镜等仪器,及形态分析、表面分析、微区分析和图象分析方法,对大气气溶胶单个颗粒物的形状、大小、颜色和光学特性进行观测研究,从而比较好地、定性地鉴定气溶胶的来源。尤其是场发射扫描电镜对超细颗粒物的观测分析,分辨率可达到数个纳米,是较有效的手段。但由于上述仪器和方法的技术条件和操作熟练程度要求较高,因而观测与分析结果会有差异^[6]。

3 结论

由于大气气溶胶细粒子 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 易于富集空气中的有毒重金属、酸性氧化物、有机污染物、细菌和病毒,并可进入人的肺部,对人体健康危害大,还可导致城市大气能见度的降低。大气气溶胶细粒子的研究成为近年来的研究热点。研究内容包括细粒子的化学成分、各种来源、不同尺度细粒子的时空分布及时空变化、细粒子及其所含各种元素和化合物的尺寸分布及随时空变化、细粒子对生态环境及人类健康的影响等。研究表明:气溶胶细粒子的化学成分十分复杂,不同地区中的大气气溶胶里所含的化学成分的多寡及具体种类主要取决于本地的自然与人文环

境特征,不同的地点其大气环境中的气溶胶细粒子的化学成分具有自己的特征,相互之间是不能完全取代的。

细粒子的来源分为自然源、人为源、二次污染源。研究各种化学成分的来源和各种发生源排放的细粒子物质是两种相反的路径且都是行之有效的办法。车辆尾气、化石、油料及生物质燃烧等人为排放源成为引人注意的细粒子的主要来源。二次污染目前仅限于定性的研究,尚缺乏定量的系统的研究。

参考文献

- 汪安璞. 大气气溶胶研究新动向. 环境化学, 1999, 18(1):10~15.
- 于凤莲. 国际大气气溶胶研究主题和文献分布. 中国气象局图书馆文献资料通讯, 2001, 4:2~5.
- 滕恩江等. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征. 中国环境科学, 1999, 19(3):238~242.
- 邵龙义等. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究. 环境保护, 2000, 1:24~26, -29
- Chan Y C., et, al. Source Apportionment Of Visibility Degradation Problems Brisban (Australia) using Multiple Linear Regression Techniques. Atmospheric Environment, 1999, 33(19):3237~3250.
- Jong Hoon Lee, et, al. Fine Particle Measurements At Two Back-Ground Sites In Korea Between 1996 And 1997. Atmospheric Environment, 2001, 35(4): 635~643.
- Xavier Querol, et, al. Monitoring Of PM₁₀ and PM_{2.5} Around Primary Particulate Anthropogenic Emission Sources. Atmospheric Environment, 2001, 5(4):845~858.
- R. S. Parmar, et, al. Study Of Size Distribution Of Atmospheric Aerosol At Agra, Atmospheric Environment, 2001, 35(4):693~702.
- Casimiro A. PIO, et, al. Atmospheric Aerosol And Soiling Of External Surfaces In An Urban Environment. Atmospheric Environment, 1998, 32(11):1979~1989.
- Y. C. chan et al, Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in Brisbane (Australia) by receptor modeling, Atmospheric Environment, 1999, 33(19): 3251~3268.
- L. cheng, et, al. Characteristics Of Inhalable Particulate Matter In Alberta Cities. Atmospheric Environment, 1998, 32(22):3835~3844.
- Saskia C. VAN DER ZEE, et, al. Characterization Of Particulate Air Pollution In Urban And Non-Urban Areas In The Netherlands. Atmospheric Environment, 1998, 32(21):3717~3729.
- 王跃思等. 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. 气候与环境研究, 2000, 5(1):13~19.
- 张仁健等. 北京冬春季气溶胶化学成分及其谱分布研究. 气候与环境研究, 2000, 5(1):6~12.
- 王红斌等. 西安市夏季空气里颗粒物污染特征及其来源分析. 气候与环境研究, 2000, 5(1):51~57.
- R. M. Esbert, et, al. Airborne Particulate Matter Around The Cathedral Of Burgos (Castillay León, Spain), Atmospheric Environment, 2001, 35(2): 441~452.
- H. Andrew Gray, et, al. Source Contributions To Atmospheric Fine Carbon Particle Concentrations. Atmospheric Environment, 1998, 32(22):3805~3825.
- P. D. Hien, et, al. Comparative receptor modeling study of TSP, PM₂ and PM₂₋₁₀ in Ho Chi Minh city, Atmospheric Environment, 2001, 35(15) 2669~2678.
- 杨东贞, 于海青, 丁国安等. 北京北郊冬季低空大气气溶胶分析. 应用气象学报, 2002, 13(特刊):113~126.

Chemical Composition and Its Source of Fine Particles in Atmospheric Aerosol of Urban Areas

Yu Fenglian

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

Abstract

Fine particles in atmospheric aerosols (PM₁₀, PM_{2.5}) are a key of study on atmospheric aerosols in recent years. There are multiple of chemical elements and compounds in fine particles. The chemical elements would change with spatial and temporal variability in fine particles. It is found that the fine particles come mainly from vehicle exhausts, fossil, oil-bearing and biomass fuel combustion made by mankind and secondary polluted products in atmosphere.

Key Words: fine particles chemical composition aerosol source