

Individual Particle Characterization of Airborne Inhalable Particulate Matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) in Zhengzhou

QIAO Yu-Shuang^{1,2}, Shao Long-Yi¹, Wang Jing¹, Wang Jian-Ying¹

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. Henan university, Kaifeng 475000

1.2008ayqys@163.com

Abstract: By means of high-resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) and image analysis techniques, the individual particle morphology and their size distribution of particle number and volume of PM₁₀ and PM_{2.5} in 2010 in Zhengzhou were investigated. The results showed that unknown particles and minerals were dominant in number of PM₁₀, minerals and coal fly ashes were dominant in PM_{2.5}, and minerals particles were dominant in the dust weather; Soot aggregates, coal fly ashes and unknown particles had a single peak distribution in PM₁₀, there were bimodal distribution in minerals, For PM_{2.5}, soot aggregates, coal fly ash and unknown particles were single peak distribution, the minerals exhibit a bimodal distribution, But the peak appear in dust samples were not the same with normal circumstances, coal fly ashes and unknown particles were the same with the normal weather conditions. soot aggregates were single peak distribution in PM₁₀, the dust were bimodal distribution in PM_{2.5}, minerals also showed a bimodal distribution. When the diameter is less than 0.7 μ m in PM₁₀ and PM_{2.5}, with the increase of particle size, the number of percentage decreased, when the diameter is more than 0.7 μ m, with the increase of particle size, the number of percentage increased too, it reaches the maximum in the 1-2.5 μ m, mainly due to the mineral particles. The volume-size distribution of both PM₁₀ and PM_{2.5} occurred mainly in the size range >1 μ m, mainly minerals. Compared with their distribution of particle number and volume, these results show that coarse particles--the minority in the number--made larger contribution to the volume.

Keywords: inhalable particulate matter (PM₁₀); image analysis technology, field emission scanning electron microscopy (FESEM); size distribution, Zhengzhou

郑州市大气可吸入颗粒物的单颗粒污染特征分析

乔玉霜^{1,2}, 邵龙义¹, 王静¹, 王建英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. 河南大学, 开封 475000

1. 2008ayqys@163.com

【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2010年2月郑州市大气单颗粒物的形貌特征以及PM₁₀和PM_{2.5}的数量-粒度和体积粒度分布。结果表明未知颗粒物和矿物质在PM₁₀中占有较大数量,而矿物颗粒和燃煤飞灰在PM_{2.5}中占有较大数量,对于沙尘天气,则以矿物质为主;PM₁₀中烟尘集合体、燃煤飞灰和未知颗粒以单峰分布,矿物颗粒呈双峰分布。对于PM_{2.5},烟尘集合体、飞灰和未知颗粒物均是呈单峰分布,矿物颗粒呈双峰分布。采集的沙尘天气的样品出现峰值的粒度与正常情况下不尽相同,燃煤飞灰和未知颗粒与正常天气情况下相同,烟尘集合体在PM₁₀中烟尘呈单峰分布,PM_{2.5}中烟尘呈双峰分布,矿物颗粒也呈双峰分布,在沙尘天气时,PM₁₀和PM_{2.5}样品在粒径小于0.7 μ m时,随着粒径变大,数量百分比减小,粒径大于0.7 μ m时,粒径再增大,数量百分比开始变大,到粒径为1-2.5 μ m时达到最大,主要为矿物颗粒的贡献。对颗粒物的数量-粒度和体积-粒度进行对比表明,虽然细粒子在体积上占少数,而数量上多数,而在数量上占少数的粗粒子对体积的贡献较大。

【关键词】可吸入颗粒物(PM₁₀), 形貌特征, 粒度分布, 郑州市

1 引言

郑州为河南省省会、中原城市群中心城市，在中原城市群发展中处于核心地位。而在经济高速发展过程中环境问题不可忽视，而近几年环境质量公报显示可吸入颗粒物仍是影响城市环境空气质量的首要污染物。目前对郑州市大气污染状况的报道还很薄弱，仅限于城区污染特征的分析^[1]、大气污染物与呼吸道疾病的相关性分析^[2]、PM₁₀ 污染状况与气象条件的相关关系分析^[3]，而对可吸入颗粒物的微观形貌和粒度分析也只是在一个季节和有限的数据的基础上进行的^[4-5]，本文作者对 2010 年郑州市冬季为期一个月的时间采集郑州市市区大气可吸入颗粒物，并在扫描电镜及粒度分析方法的基础上对郑州市的大气可吸入颗粒物的单颗粒污染特性进行分析，并在前人分析的基础上，评价郑州市大气可吸入颗粒物的污染现状。

1 实验部分

1.1 样品采集

2010 年 2 月 5 日-3 月 13 日分白天和晚上分别采样 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品，采样时间根据污染程度设 3-5h，采样地点位于航海中路与大学路交叉口一居民楼顶，距离地面大约 15m，距离交通要路 200m，周围是居民区和学校，属文教、居住混合区。采样仪器采用 Minvol 便携式采样仪（Air Metric 公司 U.S.A），孔径为 0.67 μ m 聚碳酸酯滤膜，直径 47mm，采样流量

为 5L·min⁻¹，采样时用 NK4000 气象仪（USA）记录气温、气湿、风速、风向等气象资料。

1.2 样品制备、电镜观察及图像分析

剪下滤膜的 1/10 左右，用导电胶将期粘贴在金属桩上，随后，将样品镀金并分析。将分析的图像使用 Quantimet 500MC 图像处理和分析系统（Leica, UK）

（中国矿业大学（北京）“煤炭资源与安全开采国家重点实验室”）分析颗粒中的主要成分。详细步骤参见文献^[5]

2 结果与讨论

2.1 可吸入颗粒物的微观形貌及来源分析

将选取的白天和晚的滤膜，用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜（日本电子公司）对颗粒物的微观形貌分析，根据 FESEM 的单个颗粒物的微观形貌特征，郑州市采样期间大气可吸入颗粒物基本上可分为烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒和未知颗粒四种类型（如图 1）^[5]。烟尘集合体的形貌特征主要为蓬松状（图 1B）和链状（图 1A），主要由燃烧源排放，包括燃煤、汽车尾气 and 生物质燃烧^[5]，燃煤飞灰一般呈球形（图 1C）和椭球形（图 1D），还有一些是细小的飞灰聚集在一起（图 1E），粒度相对较细。矿物颗粒的形貌特征主要有规则状（图 1F）和不规则状（图 1G）两种，以后者为主，不规则状矿物来源于扬尘，规则状矿物主要是二次化学反应的产物^[5]。还有一些细小的颗粒物（图 1G），在放大 10000 倍下，其微观形貌特征也难以辨认，难以区分其类别，本文称之为未知颗粒物，它们可能为燃烧产生或二次反应生成的产物^[4]。

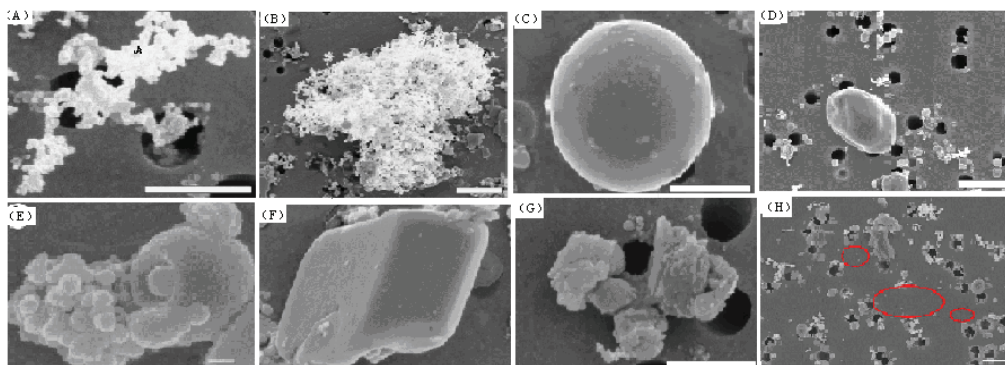


图 1 郑州市 2010 年可吸入颗粒物微观形貌
Fig.1 The FESEM image of PM₁₀ in Zhengzhou in 2010

2.2 郑州市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的数量-粒度分布

郑州市 PM₁₀ 白天和晚上的数量-粒度分布如图 1（a,b）。可以看出，白天的样品数量分布主要在粒度小于 0.3 μ m 范围内，主要为燃煤飞灰和未知颗粒，晚上的样品除粒度小于 0.1 μ m 的未知颗粒占 19%外，

粒度总分布比较均匀，没有明显的主峰，白天和晚上的样品中，烟尘集合体、飞灰和未知颗粒均呈单峰分布，烟尘集合体峰值出现在 0.3-0.4 μ m 范围内，燃煤飞灰峰值出现在 0.1-0.2 μ m 粒径范围内，未知颗粒峰值出现在小于 0.1 μ m 粒径范围内，矿物颗粒呈双峰分

布,第1峰值出现在 $0.2-0.3\mu\text{m}$ 范围内,第2峰值出现在 $1-2.5\mu\text{m}$ 范围内。总分布随着粒径变大,数量百分比逐渐减小。白天的样品中未知颗粒数量上占优势,晚上的样品以矿物颗粒为主。

在 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中(图1c,d),烟尘集合体、飞灰和未知颗粒物均是呈单峰分布,烟尘集合体峰值出现在 $0.2-0.3\mu\text{m}$ 范围内,燃煤飞灰和未知颗粒物的峰值分别出现在 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 和小于 $0.1\mu\text{m}$ 范围内,矿物颗粒呈双峰分布,第1峰值白天出现在 $0.3-0.5\mu\text{m}$,第2

峰值出现在 $1-2.5\mu\text{m}$ 范围内。白天以矿物颗粒为主,晚上以燃煤飞灰为主,白天和晚上主峰均出现在小于 $0.1\mu\text{m}$ 内,主要为未知颗粒物。

为了对比沙尘天气对空气污染的影响,我们采集了沙尘天气时的 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,(如图1e,f),沙尘天气烟尘在 PM_{10} 中呈单峰分布,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中呈双峰分布,飞灰在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中分布相同,都呈单峰分布,峰值均在 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 之间,矿物都呈双峰分布,在沙尘天气时, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品在粒径小于 $0.7\mu\text{m}$ 时,随着粒径变大,数量百分比减小,大于 $0.7\mu\text{m}$ 时,随着粒径的变大,数量百分比又开始变大,到粒径为 $1-2.5\mu\text{m}$ 时达到最大,主要是矿物颗粒的贡献。与正常天气情况下的样品比较, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中矿物质含量明显增大。

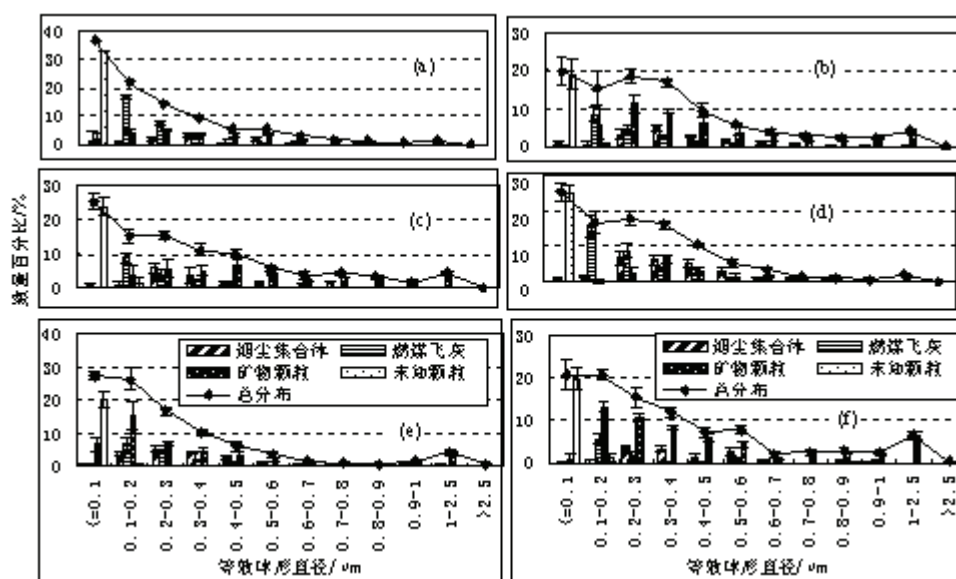


图2. 郑州市2010 PM_{10} 的数量-粒度分布
Fig. 2 Number-size distribution of PM_{10} in Zhengzhou in 2010

2.3 郑州市 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的体积-粒度分布

体积-粒度分布是颗粒物在不同粒径范围内体积分布的情况,反映在不同粒度范围内的质量百分比,郑州市 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的体积-粒度分布(见图2, a,b为正常天气情况下 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的样品,c,d为沙尘天气情况下 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的样品),从图中可以看出,矿物颗粒在体积分布中占的比重较大,均大于68.3%,其次是烟尘集合体,而未知颗粒所占的体积百分比小于0.5%,沙尘天气白天矿物颗粒占百分含量比普通天气要大,白天 PM_{10} 沙尘样品矿物颗粒占89.8%,普通天气情况下占71.5%,而 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,沙尘天气矿物颗粒占95.1%,普通天气样品占88.6%。而且从图中可以看出体积-粒度的峰值均出现在 $1-2.5\mu\text{m}$,不难看出,较粗的颗粒物虽然在数量上占少数,但对体积的贡献则较大。

2.4 讨论

在形貌上郑州市大气可吸入颗粒物仍是以烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒和未知颗粒为主。在数量-粒度分布方面,2005年烟尘集合体白天 $0.1-0.2\mu\text{m}$,晚上在 $0.2-0.4\mu\text{m}$ 之间^[4],而2006年烟尘集合体的主峰也分布在 $0.2-0.4\mu\text{m}$ 之间^[5],而本次研究结果烟尘集合体的峰值在 $0.3-0.4\mu\text{m}$ 之间,本次研究的结果烟尘集合体的粒度变大的原因可能是温度较低,湿度较大,大气不容易扩散,烟尘集合体发生聚集的原因,燃煤飞灰2005年峰值出现在 $0.1-0.4\mu\text{m}$,2006年出现在 $0.2-0.3\mu\text{m}$ 之间^[5],而本次研究发现主峰出现在 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 之间,粒径有减小的趋势,可能是由于本次采样在冬季取暖期,燃煤锅炉大量排放细小的飞灰所致,矿物颗粒2005年呈单峰分布,白天分布比较均匀,在 $0.1-0.8\mu\text{m}$ 之间均有分布,没有明显的峰值,晚上峰值出现在 $1-2.5\mu\text{m}$ 之间^[4],与本次研究结果相同,不同于2006年样品,峰值出现在 $0.3-0.4\mu\text{m}$ 之间,在

体积-粒度分布上, 这几年的变化相同, 均以大于 $1\mu\text{m}$ 的微粒对体积的贡献最大。

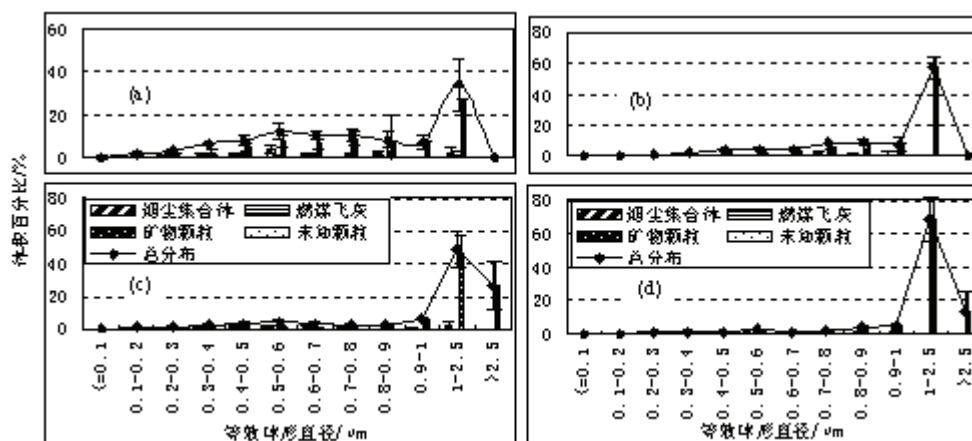


图 3. 郑州市 2010 年 PM10 的体积-粒度分布
Fig.3 volume-size distribution of PM10 in Zhengzhou in 2010

3 结论

(1) 郑州市 2010 年 2 月份可吸入颗粒物的种类主要是烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒和未知颗粒为主。普通天气情况下 PM10 样品白天以未知颗粒为主, 晚上以矿物质为主, 粒度较小的颗粒物在白天的样品中含量较高, 而对于 PM2.5 样品, 白天以矿物颗粒为主, 晚上以燃煤飞灰为主, 细粒子在白天和晚上的数量百分比相关不大, 但晚上的比重高于白天, 与正常天气情况下的样品比较, PM10 和 PM2.5 样品中矿物质含量明显增大。

(2) PM10 和 PM2.5 中烟尘集合体、燃煤飞灰和未知颗粒以单峰分布, 矿物颗粒呈双峰分布。采集的沙尘天气的样品峰值 PM10 中烟尘集合体、燃煤飞灰和未知颗粒的分布与正常天气情况下相同, 呈单峰分布, 矿物都呈双峰分布, PM10 和 PM2.5 白天的样品分布相同, 第 1 峰值均出现在 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 之间, 第 2 峰值出现在 $1-2.5\mu\text{m}$ 之间, 晚上的 PM2.5 样品第 2 峰值与其它沙尘天气采集的样品相同, 但第 1 峰值出现在 $0.3-0.4\mu\text{m}$ 之间, 在沙尘天气时, PM10 和 PM2.5 样品在粒径小于 $0.7\mu\text{m}$ 时, 随着粒径变大, 数量百分比减小, 大于 $0.7\mu\text{m}$ 时, 随着粒径的变大, 数量百分比又开始变大, 到粒径为 $1-2.5\mu\text{m}$ 时达到最大, 主要为矿物颗粒的贡献。

(3) PM10 和 PM2.5 的体积-粒度的峰值均出现在 $1-2.5\mu\text{m}$, 主要是矿物颗粒。对颗粒物的数量-粒度

和体积粒度进行对比表明, 虽然细粒子在体积上占少数, 而数量上多数, 而在数量上占少数的粗粒子对体积的贡献较大。

References (参考文献)

- [1] Hou ya-ming. Zhengzhou ambient air pollution character analyze. Henan science[J], 2004, 22(2) : 273-276 侯亚明. 郑州市城区环境空气污染特征分析[J]. 河南科学[J], 2004, 22(2) : 273-276
- [2] He Ping-fen, Liu Ping-bo, Chen Xiao-ling, et. al., The study about the air pollutant substance and the correlative study about the air pollutant substance and the upper respiratory tract disease in Zhengzhou. Henan medical research[J], 2004, 13 (2) :171-174 何萍芬, 刘平波, 陈晓玲, 等. 郑州市大气污染物分析及其与上呼吸道感染的相关性[J]. 河南医学研究[J], 2004, 13 (2) : 171-174
- [3] Shen zhan-ying, Xiong jie-wei, Chen dong, et, al., Pollution status of PM10 and relative meteorological conditions in Zhengzhou. Henan meteorology[J], 2005(1) : 28-29 申占营, 熊杰伟, 陈东, 秦世广. 郑州市区 PM10 污染状况及相关气象条件分析[J]. 河南气象, 2005(1):28-29
- [4] YANG Shushen, SHAO Longyi, LI Fengju, et, al., Individual particle characterization of airborne inhalable particulate matter (PM10) in Zhengzhou. Journal of Liaoning Technical University(Natural Science) [J]. 2008, 27 (5) : 774-777 杨书申, 邵龙义, 李凤菊等, 郑州市大气可吸入颗粒物单颗粒污染特征分析[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版) [J]. 2008, 27 (5) : 774-777
- [5] LI Feng-ju, SHAO Longyi, YANG Shushen, et, al., Morphology and Bioreactivity of PM10 in Air of Zhengzhou. Environmental science[J], 2008, 29: 2654-2658. 李凤菊, 邵龙义, 杨书申, 等. 郑州大气 PM10 的形貌特征及生物活性研究[J]. 环境科学, 2008, 29: 2654-2658