

# 城市大气可吸入颗粒物 物理化学特征及 生物活性研究

邵龙义 杨书申 时宗波 吕森林 著

A Study on Physico-Chemistry  
and Bioreactivity  
of Inhalable Particulates  
in Urban Air

气象出版社

# 城市大气可吸入颗粒物 物理化学特征及生物活性研究

邵龙义 杨书申 时宗波 吕森林 著

气象出版社

## 内 容 简 介

可吸入颗粒物是我国北方城市大气的首要污染物,对人体健康、环境、气候等都有严重影响。本书以北京市大气为例,介绍了可吸入颗粒物的物理、化学及矿物学特征以及潜在健康效应(生物活性)的研究方法,利用场发射扫描电镜及透射电镜等单颗粒分析技术揭示出可吸入颗粒物的主要微观形貌类型,结合图像分析提出不同类型颗粒物的粒径分布特征;利用X射线衍射和带能谱的扫描电镜分析了可吸入颗粒物的矿物组成;利用质子诱导X射线荧光及等离子体质谱手段研究了可吸入颗粒物的微量元素组成;最后还通过质粒DNA损伤评价研究了可吸入颗粒物的潜在的健康效应等。全书数据翔实、内容丰富、方法先进,具有很强科学性、资料性和实用性。

本书可供大气科学、环境科学、大气环境化学及环境地质学等领域的科技人员、高等院校有关专业师生以及从事环境保护事业的管理人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究/  
邵龙义等著. —北京:气象出版社, 2006.9

ISBN 7-5029-4180-0

I. 城... II. 邵... III. 大气—颗粒物—研究—  
北京市 IV. X513

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第102916号

气象出版社出版

(北京中关村南大街46号 邮编:100081)

总编室:010-68407112 发行部:010-62175925

网址: <http://cmp.cma.gov.cn> E-mail: [qxcbs@263.net](mailto:qxcbs@263.net)

责任编辑:黄丽荣 章澄昌 终审:陆同文

封面设计:张建勇 版式设计:刘祥玉 责任校对:胡育峰

\*

北京中新伟业印刷有限公司印刷

气象出版社发行

\*

开本:787×1092 1/16 印张:14 字数:358千字

2006年9月第一版 2006年9月第一次印刷

印数:1~1000 定价:50.00元

---

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等,请与本社

发行部联系调换

# 前 言

大气颗粒物是指散布于大气中的所有固态或液态颗粒物,有自然来源,也有人为来源。虽然大气颗粒物只占全球大气的很小比例,但由于它能对环境、气候和人类健康产生重要影响而越来越受到重视,对大气颗粒物的研究,尤其是对大气可吸入颗粒物的研究,已经成为国际大气化学研究的最前沿课题。近年来有关可吸入颗粒物的研究在全国各大城市已如雨后春笋般相断展开,并取得丰硕成果。人们已经意识到在控制可吸入颗粒物质量浓度的同时,亦应重视可吸入颗粒物本身的物理和化学性质的研究,因为正是颗粒物的物理和化学性质决定了颗粒物的环境及健康效应。

北京市作为我国的大都市,大气污染受到各界的高度重视,尤其是可吸入颗粒物作为北京大气首要污染物,是北京市环保部门的重点治理对象,在从1998年开始的分阶段控制北京大气污染的措施中,还专门推出了控制颗粒物污染的措施。中国矿业大学(北京)地质环境课题组在国家自然科学基金项目(40275040和40575065)及国家自然科学基金委与英国皇家学会共同资助的中英合作项目、科技部首批中英国际合作项目、教育部新世纪优秀人才支持计划、教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(705022)以及国家973项目(2006CB403701)等的资助下,运用环境科学、矿物学、地球化学、环境毒理学等理论和方法研究了北京市大气可吸入颗粒物的物理和化学性质及生物活性。研究过程中,选择北京市区和卫星城市南口镇等污染较严重地区以及十三陵水库、怀柔水库、上甸子气象站等背景点采集大气 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 样品,利用高分辨率场发射扫描电镜(FESEM)及透射电镜(TEM)等单颗粒分析方法识别出烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒、生物质颗粒、煤屑、残炭、盐类和超细颗粒物等8种类型的颗粒物。同时利用图像分析对这些不同种类颗粒物的数量-粒径分布及体积-粒径分布进行了系统的研究,本书还利用带能谱的扫描电镜(SEM-EDX)及X射线衍射(XRD)技术,对北京市大气可吸入颗粒物的矿物学特征进行研究,讨论了大气颗粒物,特别是沙尘暴颗粒物的矿物组成及其在颗粒物源解析及大气化学研究方面的意义。结合质子诱导X射线荧光(PIXE)和电感耦合等离子质谱(ICP-MS),采用全新的实验手段(质粒DNA氧化性损伤)及实验方案(全样及水溶分开),对可吸入颗粒物的地球化学及毒理学进行深入研究。本书即是对这些研究成果的总结。希望本书的出版能够对推动我国大气颗粒物的研究,特别是对可吸入颗粒物的单颗粒分析、矿物学分析、健康效应评价等的研究有所帮助,为我国大气环境质量的提高做出贡献。

本书撰写分工如下:第一章由邵龙义和杨书申执笔,第二章由时宗波、李红和吕森林执笔,第三章由邵龙义和时宗波执笔,第四章由杨书申和时宗波执笔,第五章由时宗波和邵龙义执笔,第六章由吕森林和李卫军执笔,第七章由邵龙义和吕森林执笔,第八章由吕森林和杨书申执笔,第九章由邵龙义、吕森林和李金娟执笔。全书最后由邵龙义统稿。

本书的研究工作及编写工作得到中国矿业大学（北京）资源与地球科学系师生的支持，除署名作者外，还有侯慧敏高工、艾天杰高工、周强工程师、博士生赵厚银、肖正辉等以及硕士生贺桃娥、孙珍全、李慧、刘昌凤等参加了样品采集及室内实验研究。野外采样工作还得到北京市昌平区环境保护监测站谢发斌站长、北京市十三陵水库管理处齐天泉主任、北京市怀柔水库管理处水库所蔡仕文、中国气象科学研究院上甸子气象站周怀刚站长等同志的协助。研究工作还得到徐旭常院士、任阵海院士、何兴舟教授、张桂林教授、王玮教授、张金良教授、胡敏教授、张小曳教授及王志石教授等的帮助和指导，中国矿业大学（北京）张鹏飞教授、任德贻教授对研究工作一直给予了关注，并审阅了部分章节。需要特别指出的是英国 Cardiff 大学地球科学系 Tim Jones 博士和生命科学系 Kelly BéruBé 博士在与课题组的长期合作过程中给作者进行了大力支持和帮助。笔者在此对上述单位及专家表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，文中欠妥之处，敬请读者不吝指正。

邵龙义

2006 年 5 月谨识

# Foreword

Atmospheric particulate matter includes all solid and liquid particles that are suspended in the ambient atmosphere. It can originate from natural sources as well as from anthropogenic sources. Although atmospheric particulates only make up a very small proportion of the atmosphere, they can impose serious impacts on environments, climates, and human health. Therefore, the study of atmospheric particulates, especially the study of inhalable particulates, has attracted great scientific interest, and the problems presented by these particulates have become important issues in atmospheric and environmental chemistry. In recent years, the studies on inhalable particulate matter over the major cities in China have emerged in multitude, and abundant research results have been achieved. It is widely realized that, although it is necessary to control the total mass of the inhalable particles, it is more important to understand the physical and chemical properties of these particles when considering their environmental and health impacts.

Beijing is a metropolis in China, and the government and citizens are very interested in its air pollution. The inhalable particulate matter, as a principal pollutant in Beijing air, is the key target of the air pollution control environmental governance of Beijing. Special counter-measures to control ambient air pollution, especially inhalable particle pollution, have been implemented over several stages since 1998. Over last few years, the Geo-Environment Research Group of China University of Mining and Technology (Beijing) (CUMTB) has investigated the physical and chemical characteristics, and bioreactivity of the inhalable particulates in the ambient atmosphere of Beijing using the principles and methods of environmental science, mineralogy, geochemistry, and environment toxicology. The inhalable particulate matter samples, mainly  $PM_{10}$  (particles with a mean aerodynamic diameter less than  $10\mu m$ ) and  $PM_{2.5}$  (particles with a mean aerodynamic diameter less than  $2.5\mu m$ ), were extensively collected in different functional areas around Beijing, including an urban site (CUMTB campus), an industrial satellite town (Nankou), and a few background sites at the Ming tomb reservoir, the Huairou reservoir, and the Shangdianzi meteorological monitoring station. The examination of these samples by high resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) have revealed eight main types of particles; i. e. soot aggregates, fly ashes, mineral particles, biological particles, coal debris, chars, salt and ultrafine particles. At the same time, the number-size distribution and volume-size distribution of different categories of particles were characterized by image analysis. As mineral



particles are common in the air over northern China cities, the mineralogical analysis of inhalable particles in Beijing was carried out by X-ray Diffractions (XRD) and Scanning Electron Microscopy coupled with energy dispersed X-ray Spectrometry (SEM-EDX). In particular, the mineralogical characteristics of the Asian Dust Storm particles have been investigated, and the implications of the mineral components in source apportionment and atmospheric chemistry were considered. The geochemistry of inhalable particles was analyzed by Proton Induced X-ray Emission spectrometry (PIXE) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The toxicology of inhalable particles was also investigated using a plasmid DNA assay, and the results have been related to the heavy metal compositions of particles. This book is a summary of these research works. We hope the publication of this book will be of use in promoting studies of atmospheric particles, especially the studies of individual particle analysis, mineralogical analysis, and potential human health effects. Ultimately we hope it will contribute towards improving the air quantity of major cities in China.

The present book was organized by the Geo-Environment Research Group of CUMTB. Chapter 1 was contributed by Shao Longyi and Yang Shushen; Chapter 2 by Shi Zongbo, Li Hong and Lü Senlin; Chapter 3 by Shao Longyi and Shi Zongbo; Chapter 4 by Yang Shushen and Shi Zongbo; Chapter 5 by Shi Zongbo and Shao Longyi; Chapter 6 by Lü Senlin and Li Weijun; Chapter 7 by Shao Longyi and Lü Senlin; Chapter 8 by Lü Senlin and Yang Shushen; Chapter 9 by Shao Longyi, Lü Senlin and Li Jinjuan. The final version of the whole manuscript was completed by Shao Longyi.

The research has been supported by a number of funding sources, including NSFC (Grants 40275040 and 40575065), Sino-UK collaboration project supported by the NSFC and the UK Royal Society, Sino-UK collaboration project of the Ministry of Science and Technology, The Program for New Century Excellent Talents in University of the Ministry of Education of China, the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project of the Ministry of Education of China (No. 705022), and the National 973 Program (2006CB403701).

The authors of this book would like to thank the staff and students at the Department of Resource and Earth Sciences in China University of Mining and Technology (Beijing) for their help. In particular, Senior Engineers Hou Huimin, Ai Tianjie, and Zhou Qiang, Ph.D. students Zhao Houyin, Xiao Zhenghui, and M.Sc. students He Tao'e, Sun Zhenquan, Li Hui, Liu Changfeng participated in the collecting of samples and experiments. Access to the field sampling sites has been kindly permitted by Xie Fabin, the head of environment protect monitoring station of Changping; Qi Tianquan, the head of management office of the Ming Tomb reservoir; Cai Shiwen of the management office of the Huairou reservoir; Zhou Huaigang, the head of Shangdianzi Meteorological Monitoring Station of Chinese Academy of Meteorological Sciences. Many thanks are due to Academician Xu Xuchang, Academician Ren Zhenhai, Professor He Xingzhou, Professor Zhang

---

Guilin, Professor Wang Wei, Professor Zhang Jinliang, Professor Hu Min, Professor Zhang Xiaoye and Professor Wang Zhishi for their kind advice and discussions. Professor Zhang Pengfei and Professor Ren Deyi of China University of Mining and Technology (Beijing) have paid much attention to the research, and examined and revised part of this book. Special thanks go to Dr Tim Jones, Dr Kelly BéruBé and all their Research Group at Cardiff University (UK) for their constant support and guidance during our long-term collaboration.

Shao Longyi

May, 2006



# 目 录

## 前言

|                                                                          |        |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>1 绪论</b>                                                              | ( 1 )  |
| 1.1 大气颗粒物基本特征                                                            | ( 2 )  |
| 1.2 单颗粒分析方法及其对可吸入颗粒物的研究                                                  | ( 3 )  |
| 1.3 单颗粒物分析技术的应用                                                          | ( 6 )  |
| 1.4 大气颗粒物研究中存在的问题                                                        | ( 10 ) |
| <b>2 北京市区、卫星城、背景点 <math>PM_{10}</math> 和 <math>PM_{2.5}</math> 的污染水平</b> | ( 13 ) |
| 2.1 研究区概述                                                                | ( 13 ) |
| 2.2 北京市区采样点大气颗粒物污染水平                                                     | ( 14 ) |
| 2.3 北京市区及南口镇、十三陵水库地区大气颗粒物污染水平的对比                                         | ( 19 ) |
| 2.4 北京市区大气颗粒物在一天中不同时段的质量浓度变化及其与气象条件的关系                                   | ( 20 ) |
| 本章小结                                                                     | ( 26 ) |
| <b>3 北京市大气 <math>PM_{10}</math> 和 <math>PM_{2.5}</math> 的显微形貌及来源分析</b>   | ( 27 ) |
| 3.1 扫描电镜(SEM)分析的基本原理及其在大气颗粒物研究中的应用                                       | ( 27 ) |
| 3.2 制样和分析                                                                | ( 31 ) |
| 3.3 北京市大气 $PM_{10}$ 中的主要单颗粒类型                                            | ( 33 ) |
| 3.4 北京市不同地区、不同时间采集的 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 的显微形貌的对比                      | ( 44 ) |
| 3.5 北京市和伦敦市夏季大气 $PM_{10}$ 形貌特征的对比                                        | ( 46 ) |
| 3.6 沙尘颗粒物的微观形貌                                                           | ( 48 ) |
| 3.7 来自炼焦炉和马路的 $PM_{10}$ 的微观特征                                            | ( 52 ) |
| 本章小结                                                                     | ( 54 ) |
| <b>4 透射电子显微镜在细颗粒物研究中的应用</b>                                              | ( 55 ) |
| 4.1 透射电子显微镜的工作原理及操作                                                      | ( 55 ) |
| 4.2 透射电镜在大气颗粒物研究中的应用和最新进展                                                | ( 59 ) |
| 4.3 透射电镜下的典型大气细颗粒物特征                                                     | ( 62 ) |
| 4.4 北京市大气细颗粒物的 TEM 分析                                                    | ( 68 ) |
| 本章小结                                                                     | ( 70 ) |

|                                                                                        |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <b>5 北京市大气 <math>PM_{10}</math> 和 <math>PM_{2.5}</math> 的粒度分布特征</b>                    | ( 71 )  |
| 5.1 大气颗粒物图像分析基本步骤                                                                      | ( 71 )  |
| 5.2 不同地区大气 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 的数量-粒度和体积-粒度分布                                       | ( 73 )  |
| 5.3 不同污染源 $PM_{10}$ 的数量-粒度分布                                                           | ( 87 )  |
| 5.4 2000 年夏季英国伦敦市与北京市大气 $PM_{10}$ 的数量-粒度分布的对比                                          | ( 92 )  |
| 5.5 北京市可吸入颗粒物 $PM_{10}$ 中主要颗粒类型的比例变化                                                   | ( 93 )  |
| 本章小结                                                                                   | ( 94 )  |
| <b>6 北京市大气 <math>PM_{10}</math> 和 <math>PM_{2.5}</math> 的矿物学研究 ( I )</b>               | ( 96 )  |
| 6.1 X 射线衍射 (XRD) 的基本原理                                                                 | ( 97 )  |
| 6.2 大气颗粒物样品的 X 射线衍射分析                                                                  | ( 98 )  |
| 6.3 大气颗粒物的 XRD 定性分析                                                                    | ( 99 )  |
| 6.4 大气颗粒物中矿物组分的 XRD 半定量研究                                                              | ( 108 ) |
| 本章小结                                                                                   | ( 117 ) |
| <b>7 北京市大气 <math>PM_{10}</math> 和 <math>PM_{2.5}</math> 的矿物学研究 ( II )</b>              | ( 118 ) |
| 7.1 SEM/EDX 定量分析原理及操作                                                                  | ( 119 ) |
| 7.2 北京 $PM_{10}$ 中单个矿物颗粒的化学组成及能谱特征                                                     | ( 122 ) |
| 7.3 $PM_{10}$ 中单个矿物颗粒统计分析                                                              | ( 139 ) |
| 7.4 北京 $PM_{10}$ 中矿物颗粒的硫化现象                                                            | ( 143 ) |
| 本章小结                                                                                   | ( 144 ) |
| <b>8 北京市大气 <math>PM_{10}</math> 化学元素组成研究</b>                                           | ( 145 ) |
| 8.1 质子诱导 X 射线荧光光谱 (PIXE) 技术原理及操作过程                                                     | ( 146 ) |
| 8.2 北京市区不同季节 $PM_{10}$ 样品中化学元素特征的比较                                                    | ( 148 ) |
| 8.3 不同来源 $PM_{10}$ 样品化学元素特征                                                            | ( 152 ) |
| 8.4 $PM_{10}$ 中化学元素的因子分析                                                               | ( 158 ) |
| 本章小结                                                                                   | ( 159 ) |
| <b>9 北京市大气 <math>PM_{10}</math> 及 <math>PM_{2.5}</math> 的质粒 DNA 氧化性损伤能力及其与微量元素的的关系</b> | ( 161 ) |
| 9.1 质粒 DNA 评价工作原理和实验操作                                                                 | ( 161 ) |
| 9.2 $PM_{10}$ 及 $PM_{2.5}$ 对质粒 DNA 的氧化性损伤                                              | ( 166 ) |
| 9.3 $PM_{10}$ 中微量元素的含量与 $PM_{10}$ 对质粒 DNA 损伤的相关分析                                      | ( 180 ) |
| 本章小结                                                                                   | ( 188 ) |
| <b>主要参考文献</b>                                                                          | ( 190 ) |

# Contents

## Foreword

|          |                                                                                                                                                       |        |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>1</b> | <b>Introduciton</b> .....                                                                                                                             | ( 1 )  |
| 1.1      | Basic characteristics of the airborne particles .....                                                                                                 | ( 2 )  |
| 1.2      | Individual particle analysis and its use in the characterization of<br>inhalable particulates .....                                                   | ( 3 )  |
| 1.3      | Application of the individual particle analysis .....                                                                                                 | ( 6 )  |
| 1.4      | Prospect of the study of the airborne particles .....                                                                                                 | ( 10 ) |
| <b>2</b> | <b>Pollution levels of the <math>PM_{10}</math> and <math>PM_{2.5}</math> in urban, Suburban<br/>satellite city, background area of Beijing</b> ..... | ( 13 ) |
| 2.1      | Outline of the sampling sites .....                                                                                                                   | ( 13 ) |
| 2.2      | Pollution levels of the $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in various sampling sites .....                                                                      | ( 14 ) |
| 2.3      | Comparisons of the pollution levels of the $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in<br>various sampling Sites .....                                                | ( 19 ) |
| 2.4      | Relationships between the pollution levels of the $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$<br>and the meteorological conditions .....                                 | ( 20 ) |
|          | Summary .....                                                                                                                                         | ( 26 ) |
| <b>3</b> | <b>Microscopic morphology and source analysis of the <math>PM_{10}</math> and<br/><math>PM_{2.5}</math> in Beijing</b> .....                          | ( 27 ) |
| 3.1      | Principles of the Scanning Electron Microscopy (SEM) and<br>its use in the characterization of inhalable particles .....                              | ( 27 ) |
| 3.2      | Sample preparation for SEM analysis .....                                                                                                             | ( 31 ) |
| 3.3      | Microscopic types of individual $PM_{10}$ inhalable particles in Beijing air ...                                                                      | ( 33 ) |
| 3.4      | Comparisons of the microscopic types of individual inhalable particles<br>Collected in different areas in Beijing during different seasons .....      | ( 44 ) |
| 3.5      | Comparisons of the microscopic types of individual inhalable particles<br>collected in different areas in Beijing and in London .....                 | ( 46 ) |
| 3.6      | Microscopic types of individual Asian dust storm (ADS)<br>particles in Beijing .....                                                                  | ( 48 ) |
| 3.7      | Microscopic types of individual $PM_{10}$ particles collected at the                                                                                  |        |

|                                                                                                                                                                              |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| coke oven and at the roadside in Beijing .....                                                                                                                               | ( 52 )         |
| Summary .....                                                                                                                                                                | ( 54 )         |
| <b>4 Application of transmission electron microscopy (TEM) in<br/>characterization of the fine inhalable particles .....</b>                                                 | <b>( 55 )</b>  |
| 4.1 Basic principle of the TEM .....                                                                                                                                         | ( 55 )         |
| 4.2 Current status of the application of TEM in characterization of<br>the fine inhalable particles .....                                                                    | ( 59 )         |
| 4.3 Typical characteristics of fine particles under TEM .....                                                                                                                | ( 62 )         |
| 4.4 TEM observation on fine particles collected in Beijing air .....                                                                                                         | ( 68 )         |
| Summary .....                                                                                                                                                                | ( 70 )         |
| <b>5 Size distribution of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> collected in Beijing air .....</b>                                                                            | <b>( 71 )</b>  |
| 5.1 Basics of the image analysis system used in airborne particle analysis .....                                                                                             | ( 71 )         |
| 5.2 Number-size distribution and volume-size distribution of the PM <sub>10</sub> and<br>PM <sub>2.5</sub> collected in different areas of Beijing air .....                 | ( 73 )         |
| 5.3 Number-size distribution of the PM <sub>10</sub> with different pollution sources .....                                                                                  | ( 87 )         |
| 5.4 Comparisons of the number-size distribution of the PM <sub>10</sub> in<br>Beijing and in London .....                                                                    | ( 92 )         |
| 5.5 Variations of the number percentages of the Various microscopic<br>particles types in PM <sub>10</sub> in Beijing .....                                                  | ( 93 )         |
| Summary .....                                                                                                                                                                | ( 94 )         |
| <b>6 Mineralogy of airborne PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Beijing I -XRD<br/>analyses of mineralogy of the bulk samples .....</b>                                  | <b>( 96 )</b>  |
| 6.1 Basic principles of the X-ray diffraction .....                                                                                                                          | ( 97 )         |
| 6.2 Preparation of the samples for XRD analyses .....                                                                                                                        | ( 98 )         |
| 6.3 Qualitative analyses of the mineral compositions of<br>inhalable particles by XRD .....                                                                                  | ( 99 )         |
| 6.4 Semi-quantitative analyses of the mineral compositions of<br>inhalable particles by XRD .....                                                                            | ( 108 )        |
| Summary .....                                                                                                                                                                | ( 117 )        |
| <b>7 Mineralogy of airborne PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Beijing II -mineralogy<br/>of the individual particles in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> .....</b> | <b>( 118 )</b> |
| 7.1 Basic principle of SEM/EDX .....                                                                                                                                         | ( 119 )        |
| 7.2 Chemical compositions of the PM <sub>10</sub> individual airborne particles<br>revealed by SEM/EDX analyses .....                                                        | ( 122 )        |
| 7.3 Temporal and spatial variations in mineral compositions of                                                                                                               |                |

---

|                                                                                                                               |              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| PM <sub>10</sub> individual particles .....                                                                                   | (139)        |
| 7.4 Sulfuration phenomena on the PM <sub>10</sub> individual mineral particles .....                                          | (143)        |
| Summary .....                                                                                                                 | (144)        |
| <b>8 Elemental compositions of the PM<sub>10</sub> in Beijing by proton-induced</b>                                           |              |
| <b>X-ray emission (PIXE) .....</b>                                                                                            | <b>(145)</b> |
| 8.1 Basic principles of PIXE .....                                                                                            | (146)        |
| 8.2 Chemical elemental compositions of the PM <sub>10</sub> collected in Beijing<br>during different seasons .....            | (148)        |
| 8.3 Elemental compositions of the PM <sub>10</sub> from different sources .....                                               | (152)        |
| 8.4 Factor analysis of elements and source apportionment of<br>the PM <sub>10</sub> in Beijing .....                          | (158)        |
| Summary .....                                                                                                                 | (159)        |
| <b>9 Oxidative capacity of the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Beijing:</b>                                           |              |
| <b>results from plasmid DNA assay .....</b>                                                                                   | <b>(161)</b> |
| 9.1 Basic principle of the plasmid DNA assay .....                                                                            | (161)        |
| 9.2 Oxidative capacity of the PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> in Beijing .....                                         | (166)        |
| 9.3 Causal relationships of Oxidative capacity and the trace element<br>compositions of the PM <sub>10</sub> in Beijing ..... | (180)        |
| Summary .....                                                                                                                 | (188)        |
| <b>References .....</b>                                                                                                       | <b>(190)</b> |

# 1 绪 论

PM<sub>10</sub> (suspended particulate matter with aerodynamic diameter less than 10  $\mu\text{m}$ ) 也称可吸入颗粒物 (inhalable particulate matter), 是指悬浮在大气中的空气动力学直径小于 10  $\mu\text{m}$  的颗粒物。PM<sub>2.5</sub> (suspended particulate matter with aerodynamic diameter less than 2.5  $\mu\text{m}$ ) 也称为细粒子 (fine particles), 是指悬浮在大气中的空气动力学直径小于 2.5  $\mu\text{m}$  的颗粒物。总悬浮颗粒物 (total suspended particulates, TSP) 是指悬浮在大气中的空气动力学直径小于 100  $\mu\text{m}$  的颗粒物。另外一个常用的术语气溶胶 (aerosol), 是指液相或固相微粒均匀地分散在气体中形成的相对稳定的悬浮体系。但实际大气中, 悬浮体系中的固体和液体微粒的浓度很低, 以至于这一多相体系的流体动力学特征基本上不因微粒的存在而改变; 另一方面, 微粒本身显示出它们独立于气相载体的独特的物理化学特性。所以, 人们经常把“大气气溶胶”和“大气气溶胶粒子”这两个不同的概念等同起来, “大气气溶胶”一词习惯上是指大气中悬浮的固体或液体粒子 (王明星, 1999)。

近年来大气颗粒物的研究已经成为国际大气化学研究的前沿课题 (汪安璞, 1999; 王明星和张仁健, 2001)。大气颗粒物已成为对人体健康、环境和气候产生重要影响的一种大气污染物:

(1) 对人体健康产生负面效应。国际上, 大量的流行病学调查表明成人死亡率和致病率的增加与大气颗粒物污染水平升高之间存在明显的相关关系 (Schwartz, 1994; Pope III 等, 1995; Chapman 等, 1997; Ostro 等, 1999; Maynard, 2001)。在中国, 早在 20 世纪 80 年代, 何兴舟等 (1984) 就曾经指出我国城市大气污染水平和肺癌死亡率之间具有相关关系。在北京市开展的流行病学调查结果也表明大气颗粒物污染水平的增加可以造成死亡率和医院访问人数的增加 (Xu 等, 1994, 1995) 以及婴儿出生重量的降低 (Wang 等, 1997)。在过去的十年中, 有关大气颗粒物的毒理学实验的结果也都与流行病学调查的结果一致。

(2) 引起大气能见度的降低。细粒子 ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) 是影响能见度的重要因素 (Horvath, 1993; 唐孝炎等, 1989; 邵龙义等, 2000; 杨复沫等, 2000)。北京市大气 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度和能见度之间呈明显的负相关关系 (Bergin 等, 1999; 张远航, 2001)。

(3) 长距离输送引起区域性甚至全球污染。大气颗粒物可以输送几百、几千甚至上万千米, 引起区域性和全球性污染, 例如起源于中国西北地区的沙尘暴和中国大陆的大气污染物可以被输送到韩国 (Kim 等, 2001; Lee 等, 2002)、日本 (Iwasaka 等, 1988; Fan 等, 1996; Murano 等, 2000; Ma 等, 2001) 甚至北太平洋的夏威夷岛屿和北美地区 (Duce 等, 1983; 庄国顺等, 2001a, b; Kurtz, 2001)。

(4) 大气颗粒物的表面还可以作为大气非均相化学反应的界面, 并携带污染物对全球化学物质的地球化学循环产生影响 (Iwasaka 等, 1988; 唐孝炎等, 1990; Dentener 等, 1996; Chang 等, 1999)。

(5) 对全球气候产生重要影响。大气颗粒物可以通过散射和吸收太阳辐射直接影响气候,也可以通过以云凝结核的形式改变云的光学性质和云的分布而间接影响气候 (Buseck 和 Pósfai, 1999)。

此外,大气颗粒物还会影响自然景观、导致农作物产量的降低等等。正是由于上述原因,大气颗粒物的研究引起了世界各国科学家的高度重视,成为大气化学研究的最前沿课题。

大气可吸入颗粒物已经成为影响我国城市大气环境质量的主要污染物。北京市环保局提供的资料显示,北京市大气可吸入颗粒物的年均值在 1999、2000 和 2001 年均超过国家空气质量标准的三级标准。前人的研究表明,北京市大气  $\text{PM}_{10}$  的日均质量浓度可达  $400 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  以上 (王菊凝和张月, 1990; Whittaker 等, 2001; 时宗波等, 2002), 特别是在沙尘暴期间,大气  $\text{PM}_{10}$  的质量浓度可能达到  $1500 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  以上。严重的可吸入颗粒物污染不但对人民身体健康产生了影响,还降低了大气能见度、影响了自然景观。此外,沙尘暴,特别是特大沙尘暴还可能会带来巨大的直接和间接经济损失。这引起了北京市政府和国家的高度重视,因此,1998 年 12 月 16 日北京市政府颁布了关于采取紧急措施控制北京大气污染的通告,拉开了北京市控制大气污染的序幕。在前五个阶段的污染控制中,北京市逐步控制燃煤和机动车尾气污染,特别是重点污染企业的烟尘排放。考虑到扬尘污染的严重性,在 2001 年 5 月启动的第六阶段大气污染控制方案中专门推出了控制扬尘污染的措施。至 2004 年北京市大气污染控制进入第十阶段,大气污染控制已经取得了阶段性成果, $\text{SO}_2$  的质量浓度在 1999 年以后较 20 世纪 90 年代初期有了较大的降低。但是  $\text{NO}_x$  的含量居高不下,较 20 世纪 90 年代初期还有升高的趋势,特别是可吸入颗粒物的污染水平没有明显降低。2001、2002、2003、2004 年大气可吸入颗粒物的年均值分别为 165、166、141、149  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 均超过国家二级标准的  $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 颗粒物污染仍很严重 (<http://www.bjepb.gov.cn>)。因此研究北京市大气颗粒物的基本特征,进而寻找造成大气颗粒物污染的原因,采取有针对性的措施治理和控制大气颗粒物污染,具有特别重要的科学和实际意义。

## 1.1 大气颗粒物基本特征

大气颗粒物在大气过程中的作用取决于其物理和化学性质 (Pósfai 和 Molnar, 2000)。物理性质包括颗粒物的质量浓度、数量浓度、单个颗粒的大小和形貌、粒度分布、表面积及体积、显微形貌、颗粒的聚集特性等以及颗粒物的吸附性、吸湿性以及对光的吸收和散射性等;化学性质包括颗粒物元素组成、无机和有机化学组分及分布、化学成分的可溶性、颗粒物表面非均相反应及矿物组成等。

颗粒的质量和数量能使我们了解究竟人们吸入多少颗粒物物质会感到不适;颗粒的大小决定其进入人体的位置,直径小于  $2.5 \mu\text{m}$  的颗粒能够进入人体肺部的气体交换系统;颗粒越细,其比表面积也越大,会吸附较多有害物质;颗粒的大小在几个数量级上变化,要有效地表征颗粒物,就必须用不同粒度分布函数去描述数量和质量浓度,即需要定义颗粒物的表面积和体积的粒度分布 (Pósfai 和 Molnar, 2000)。事实上,颗粒物所有的物理化学性质都与粒径有关,所以大气颗粒物粒度的时空分布规律也一直是人们关注的焦点。不同的地区由于污染源的不同,其大气颗粒物粒度分布规律各异,同时其  $\text{PM}_{2.5}$  在  $\text{PM}_{10}$  中所占的比例也不同 (Meszaros 等, 1999)。



细粒子的较小粒径造成了其表面具有吸附性很强的凝聚核,能吸附有害气体、重金属离子及致癌性很强的苯并芘(BaP)有机物等(Artaxo等,1992),细粒子也是细菌和病毒的载体,有机粉尘为空气中细菌和病毒提供了所必需的营养和滋生场所。颗粒物表面还具有催化作用,能促进大气化学反应的进行(戴树桂,2001)。大气颗粒物的吸湿性与颗粒内组分的亲水性或者憎水性有关,不同湿度条件下颗粒物粒度分布不同,颗粒物的光学性质也受影响,颗粒物吸湿性的最重要结果是云和雨的形成。大气颗粒物的直接气候影响取决于颗粒物的光学性质,颗粒和光的相互作用有散射和吸收两种方式(Horvath,1992),其效率主要由颗粒物的粒径和化学成分决定,如水或者液滴是纯的散射,而黑碳颗粒是大气中最主要的吸收物质。散射和吸收的总和称作消光或者衰减,大气能见度与颗粒物的消光性质有关(Haywood和Shine,1995;Fuller等,1999)。

大气颗粒物的化学成分分析是20世纪60年代至今作得最多的研究之一,目前已知的 $PM_{10}$ 的化学成分包括无机成分、有机成分、微量重金属元素、元素碳等。不同化学组分的颗粒物对气候、健康和大气能见度的影响亦不相同,这些影响还与化学成分在颗粒物内部和表面存在状态有关(Haywood和Shine,1995;Fuller等,1999)。此外,不同来源的颗粒物,其化学组成亦有不同,因此颗粒物的化学组成可用来进行颗粒物的来源分析。

## 1.2 单颗粒分析方法及其对可吸入颗粒物的研究

### 1.2.1 单颗粒物分析技术及其发展

20世纪70年代及70年代以前,对大气颗粒物样品的分析主要集中于全颗粒物化学分析、化学反应过程和化学反应产物(Seinfeld,1975;唐孝炎,1990)。20世纪70年代出现的源解析受体模型,包括1972年Miller等第一次正式给出的化学元素平衡法(CEB)(1980年Cooper和Watson将其命名为化学质量平衡法(CMB)),以及多元线性分析法(MLR)、富集因子法(EF)等等,都主要基于大气颗粒物源和汇的全颗粒物化学分析结果,而非单颗粒分析结果。这一点正如Michaels(1997)所言,评价大气颗粒物的环境健康效应源自全颗粒物分析而非单颗粒分析,就好像战场上的死亡率报告来自于空气中铅浓度的分析而非消耗的子弹数量。

大气颗粒物的单颗粒分析最早是借助于光学显微镜对粗颗粒进行分析的。McCrone和Delly(1973)用此方法得出了颗粒物图集。随着测试技术的发展,人们将显微分析技术应用于大气单颗粒物的研究中,大大提高了颗粒物分析的精度(庄国顺等,2001)。这些方法包括扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)等专门研究微观形貌的手段,以及用于研究微区成分的仪器,包括能谱仪(EDX)及波谱仪(WDX)在内的电子微探针法(EPMA)、激光显微质谱法(LAMMS)、质子诱导X射线荧光(PIXE)、显微质子诱导X射线荧光(micro-PIXE)、核子微探针法(NM)、飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)等(Mamane等,1985;Okada等,1987;Van Borm等,1989;Artaxo等,1993;Orlic,1995;沙因等,1995;Junno等,1996;Buseck和Pósfai,1999;Buseck等,2000;Ghermandi等,1999;邵龙义等,2000;Shi等,2003),这些方法大部分是利用高能粒子束(光子、电子、质子、离子等)入射颗粒物表面,收集高能粒子束和颗粒物表面原子相互作用激发的物理信号(特征X射线、二次电子、透射电子等),经过分析得出相关的高分辨率的微区形貌及微区成分信号或微区

结构信号,从而得到单颗粒物的有关信息,包括颗粒物形貌、粒度、结构、化学成分及矿物成分等。

在上述方法中,电子显微镜与能谱联用(SEM-EDX及TEM-EDX)是最为简便快捷的单颗粒表征技术(祁士华等,1999),Russell和Ruud(1973)采用SEM-EDX对Denver市区大气颗粒物进行了研究,获得了粗颗粒组分的半定量信息。Ramsden(1982)使用扫描电镜及透射电镜以及电子微探针分析(EPMA)研究烟尘颗粒形态和化学成分。进入20世纪90年代后,单颗粒的矿物学、形态学、化学成分及与颗粒物各种效应的关系等方面的文献大量涌现(Van Malderen等,1992;Katrinak等,1995;Hinz等,1996;Grime,1998;Kasparian等,1998;Ganor等,1998;Haapala,1998;BéruBé等,1999;Kasahara等,2002;Aragon等,2002;Silva等,2000;Li等,2003a,b;Pósfai等,2003,2004;刘咸德等,1994;汪安璞等,1996;张代洲等,1998;许黎等,1998,2002;邵龙义和时宗波,2003;邵龙义等,2000,2004,2005;陈天虎等,2001;仇志军等,2001;董树屏等,2001;王玮等,2001;杨书申等,2005)。

近年来,单颗粒分析技术在上述技术的发展和联合使用上,取得了新的成果。Ma等(2001)用SEM-EDX、PIXE和micro-PIXE分析了在日本采集的亚洲沙尘暴期间的颗粒物样品,获得了单颗粒物的元素分布图谱。梁汉东等(2001)和Nair等(2004)在研究大气颗粒物时应用了飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS),在分析中,Nair等(2004)将采集到的样品放在液N<sub>2</sub>中迅速冷却至-140℃以下,控制了半挥发有机组分的挥发,从而使颗粒物表面的半挥发或挥发性有机物能保留下来。Wittmaack(2002)应用SEM-EDX时,尝试应用硅片收集颗粒物,发现要比用滤膜的效果好。Martin等(2000)通过模拟分析大气颗粒物的变化与形成过程,从颗粒物化学成分、粒度分布等方面进行评价,并与通过TEM取样分析研究每一个阶段矿物颗粒发生的变化进行对比。Masatoshi等(2004)用同步辐射X荧光(SR-XRF)和SEM-EDX结合分析单颗粒物,因为SR-XRF能检测痕量和微量元素,对重金属元素敏感,而SEM-EDX可以得到单颗粒物的形貌,检测较轻的元素,二者结合使它们的长处得到充分发挥。

### 1.2.2 用单颗粒物分析技术研究可吸入颗粒物粒度分布

大气颗粒物的粒度决定了它们最终进入人体的部位。大于10 μm的颗粒会被人的鼻毛阻挡;10~5 μm的颗粒会被呼吸道阻挡,而小于2.5 μm的颗粒可进入人体的肺部。粒度分布是指某一粒子群中不同粒径的粒子所占的比例。大气颗粒物的物理、化学和光学性质与粒径密切相关,所以大气颗粒物粒度分布的时空分布规律一直是人们关注的焦点之一(张大年,1999)。大气颗粒物的粒度分布是影响气候效应、人体健康以及能见度的最重要参数之一。

大气颗粒物质量-粒度分布通常是通过分级采样来获得。而测量大气颗粒物数量-粒度分布的仪器包括光学颗粒计数器(optical particle counter, OPC)、DMPS(differential mobility particle sizer)、SMPS(scanning mobility particle spectrometry)、ELPI(electrical low pressure impactor)、CNC脉冲幅度分析器(PHA)等等。McMurry(2000)对大气颗粒物粒度分布研究的测量方法、各种方法的优缺点等进行了比较详细的评述。需要指出的是,不同的仪器具有不同的粒度测量范围。最近几年,也有一些学者根据电子显微镜的图像,通过图像分析(image analysis, IA)来获得大气颗粒物的数量粒度分布