

中英双语版

**Study on
Individual Aerosol Particles in Fog,
Brown Haze, and
Dust Storm Episodes**

李卫军 邵龙义 著

Li Weijun Shao Longyi

**雾霾和沙尘污染天气
气溶胶单颗粒研究**



科学出版社

雾霾和沙尘污染天气 气溶胶单颗粒研究

李卫军 邵龙义 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是系统论述极端污染天气条件下气溶胶颗粒物研究的理论框架与研究方法的学术专著,全面概述气溶胶单颗粒分析方法的特点与优势,并以沙尘暴、灰霾和雾天为研究对象,采用以透射电镜和扫描电镜技术为基础的单颗粒分析方法,阐述沙尘暴、灰霾和雾天条件下气溶胶单颗粒的理化特性、形貌特征、粒度分布、组分来源和混合状态,揭示气溶胶单颗粒经过长距离输送后发生老化现象与非均相化学反应的机理。本书数据翔实、内容丰富,展示了极端污染天气条件下气溶胶颗粒物研究的最新成果,丰富了气溶胶颗粒物研究的内涵和外延。

本书可供大气科学、大气环境化学和环境地质学等领域的科研人员、高等院校大气环境科学相关专业的师生以及从事环境保护事业的管理人员参考。本书以中英文对照的形式出版,还可供读者查阅和了解大气环境科学领域的英文专业词汇。

图书在版编目(CIP)数据

雾霾和沙尘污染天气气溶胶单颗粒研究/李卫军,邵龙义著. —北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-036438-8

I. ①雾… II. ①李… ②邵… III. ①气溶胶-研究 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 008776 号

责任编辑:刘宝莉 / 责任校对:刘小梅
责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2013 年 6 月第一次印刷 印张: 17 1/4

字数: 340 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

极端污染天气(如沙尘暴、灰霾和雾天)使各种污染物聚集,不仅降低大气能见度、威胁人体健康、破坏生态和污染环境,还严重影响区域及全球气候变化等,已经成为我国目前面临的日益严重的大气环境问题。虽然不同类型与不同地区的极端污染天气的特性不同且形成机理复杂,但是气溶胶是首要污染物,是导致污染事件形成的主要原因。探讨极端污染天气条件下气溶胶颗粒物的理化特性、组分来源、混合状态及其在长距离输送过程中发生的非均相化学反应等特征,对于揭示极端污染天气的形成机理具有十分重要的作用。气溶胶污染物的长距离输送使区域性的天气事件转化成全球性的环境问题,因此,极端污染天气条件下气溶胶颗粒物的研究成为国际大气科学领域的研究热点。

基于电子显微镜技术的单颗粒分析方法是表征大气颗粒物化学行为的重要手段,使用该方法不仅能够精确地观测气溶胶颗粒的短期组分变化,而且还能对不同类型与不同来源的单颗粒进行准确识别。由于该方法具有采样时间短、所需样品质量少的优点,且能够提供全样颗粒物分析方法无法获得的大量信息(如气溶胶颗粒的粒径、形貌特征和混合状态等),因此单颗粒信息被称为各种自然源或人为源气溶胶颗粒的“指纹”,已在大气化学研究领域得到广泛应用,且单颗粒方法在气溶胶研究领域的应用已成为大气科学发展的一种必然趋势。与国外相比,我国对气溶胶颗粒物的研究起步较晚,有关极端污染天气条件下气溶胶颗粒物特性的研究还非常有限。本书基于单颗粒分析方法,采用透射电镜和扫描电镜技术,阐明沙尘暴、灰霾和雾天条件下气溶胶单颗粒的理化特性、粒度分布、组分来源和混合状态等,揭示气溶胶单颗粒经过长距离输送后发生老化现象与非均相化学反应的机理,为探讨极端污染天气的形成机理与评价不同类型气溶胶颗粒物在区域及全球气候模式中的影响提供重要的理论依据。

本书共 10 章:第 1、2 章介绍气溶胶单颗粒的研究意义与研究方法,主要对各种单颗粒分析方法的国内外研究进展及其国内研究现状,并详细介绍透射电镜技术、单颗粒采样器、采样地点及采样气象要素等;第 3 章介绍灰霾期间气溶胶颗粒的来源和类型,首次采用透射电镜技术观测区域灰霾天气事件中气溶胶单颗粒的类型、形貌特征和化学组分并识别不同类型单颗粒的来源;第 4 章介绍灰霾和沙尘暴期间矿物颗粒表面的硝酸盐,通过比较灰霾和沙尘暴期间矿物颗粒表面的硝酸盐类型,揭示最为普遍的气溶胶组分硝酸钙是矿物颗粒与酸性气体发生非均相化学反应的结果;第 5 章介绍气溶胶中有机组分的混合状态,首次利用 Si-O 膜收

集气溶胶颗粒阐述有机组分与无机气溶胶的混合形式以及有机组分对无机组分的吸湿增长与光学特性的影响;第6章介绍区域灰霾大气中农业生物质燃烧来源的气溶胶单颗粒的辨别及其老化现象,揭示北京以南省份秸秆燃烧释放的烟尘颗粒经过老化作用与内部混合后对北京市区灰霾层的影响;第7章介绍雾天条件下矿物颗粒的物理化学特性,基于扫描电镜和透射电镜的单颗粒分析方法观测北方城市雾期间矿物颗粒混合状态发现矿物颗粒对大气中硫清除作用且能缓解雾的酸性;第8章介绍亚洲沙尘暴颗粒的组分及其非均相化学反应,通过观测沙尘暴期间矿物颗粒的组分发现,含钙矿物颗粒的表面富含硫表明偏碱性的沙尘颗粒在输送的过程中与 SO_2 发生非均相化学反应;第9章介绍北京特大沙尘暴颗粒的矿物组成分析,研究发现特大沙尘暴期间的沙尘矿物类型以伊利石和蒙脱石混层为主,这对亚洲沙尘暴源区矿物颗粒的识别具有重要意义;第10章介绍沙尘暴期间的降尘矿物学研究及其来源分析,通过对比沙尘暴的降尘矿物组分发现白云石与黏土的比值对于评价外来源和本地源沙尘具有重要价值。

本书由邵龙义教授和李卫军博士策划,内容主要基于李卫军博士在导师邵龙义教授指导与支持下完成的学位论文“极端污染天气条件下气溶胶单颗粒特性和非均相转化”,李卫军博士在 Arizona State University (USA)联合培养期间得到合作导师 Peter R Buseck 教授给予的专业指导和实验支持。本书的透射电镜实验全部在 Arizona State University 的 LeRoy Eyring 电镜中心完成。

本书的研究工作得到北京市优秀博士学位论文指导教师科技项目(201041)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2006CB403701 和 2011CB403401)、国家自然科学基金(41175109 和 41105088)和山东省自然科学基金(ZR2011DQ001)的资助。

本书的出版得到国内外大气科学领域专家和学者的大力支持和热忱指导。感谢山东大学环境研究院王文兴院士给予的关心和支持!感谢北京大学张远航教授、胡敏教授、邵敏教授和陈忠明教授,以及中国气象研究院张小曳研究员、中国科学院大气物理研究所王自发研究员、上海大学吕森林教授、中原工学院杨书申教授、Prefectural University of Kumamoto (Japan)张代洲教授和 Birmingham University (UK)时宗波研究员给予的指导和帮助!感谢 Arizona State University 的 Kouji Adachi 博士和 Freney Evelyn 博士给予的电镜实验指导!感谢 Arizona State University 的 Peter Hyde 博士以及 Cardiff University(UK)的 Tim P Jones 博士和 Pat Brown 博士生参与本书的英文校对!由于他们的大力支持和无私帮助,本书得以顺利完成。

由于作者水平有限,本书难免存在疏漏和不足,敬请各位专家和学者批评指正。

目 录

前言

1 大气颗粒物的研究意义	1
1.1 气溶胶的气候意义	1
1.2 气溶胶的组分、粒径和混合状态	2
1.3 国内气溶胶单颗粒研究进展	5
1.4 单颗粒的仪器分析方法	6
1.4.1 扫描电镜	6
1.4.2 透射电镜	7
1.4.3 气溶胶飞行质谱仪	8
1.4.4 环境扫描电镜和环境透射电镜	8
1.4.5 其他单颗粒分析方法	8
1.4.6 气溶胶单颗粒技术在气溶胶研究中的不足之处	9
2 灰霾期间空气污染的现状与评价	10
2.1 空气污染现状	10
2.2 采样和实验设备	15
2.2.1 采样点	15
2.2.2 沙尘暴、灰霾和雾的区别	16
2.2.3 采样仪器介绍	17
2.2.4 样品信息	19
2.2.5 实验设备介绍	19
2.2.6 K_2SO_4 和 KNO_3 标准颗粒的实验室制备	20
2.2.7 透射电镜实验分析	21
2.2.8 扫描电镜实验分析	22
2.2.9 图像分析	22
2.2.10 矿物颗粒的 X 射线分析	23
3 灰霾气溶胶颗粒的来源和类型	24
3.1 灰霾气溶胶颗粒的研究现状	24
3.2 灰霾事件描述	25
3.3 灰霾气溶胶颗粒类型	27
3.4 气溶胶单颗粒来源及混合颗粒	32

3.5	小结	34
4	灰霾和沙尘暴期间矿物颗粒表面的硝酸盐	35
4.1	矿物颗粒非均相化学反应的研究意义	35
4.2	中国北方的区域性灰霾和沙尘事件	36
4.3	带壳的矿物颗粒	37
4.4	矿物颗粒表面壳的比较	43
4.4.1	矿物颗粒相关的大气化学反应	43
4.4.2	研究结果在大气科学中的应用	45
4.5	结论	46
5	气溶胶中有机组分的混合状态	47
5.1	有机气溶胶研究的气候意义	47
5.2	水透析实验	48
5.3	有机组分内混于无机颗粒	49
5.3.1	颗粒物的分类	53
5.3.2	单颗粒的水透析实验	54
5.4	大气科学的应用	56
5.5	结论	57
6	农业生物质燃烧的气溶胶单颗粒研究	58
6.1	生物质燃烧研究的重要性	58
6.2	区域灰霾的描述	59
6.3	气溶胶的粒径分布及主要类型	61
6.3.1	气溶胶的粒径分布	61
6.3.2	富钾颗粒	61
6.3.3	富硫颗粒	62
6.3.4	烟尘颗粒	63
6.3.5	非挥发性有机气溶胶	63
6.4	农业生物质燃烧影响的灰霾事件	64
6.5	农业生物质燃烧排放对灰霾形成的影响	67
6.6	中国大气灰霾事件的进一步思考	70
6.7	小结	71
7	雾天条件下矿物颗粒的物理化学特性	73
7.1	雾中气溶胶研究现状	73
7.2	雾中矿物颗粒的 TEM 和 SEM 分析	74
7.2.1	矿物颗粒的数量粒度分布	75
7.2.2	矿物颗粒的类型	76

7.2.3 矿物颗粒中 S 的分布	78
7.3 矿物颗粒的化学修改机理及雾的形成过程	79
7.4 结论	80
8 亚洲沙尘暴颗粒的组分及其非均相化学反应	82
8.1 亚洲沙尘暴期间沙尘颗粒研究现状	82
8.2 三次沙尘暴事件	83
8.3 气溶胶单颗粒的形貌特征	84
8.4 沙尘颗粒的矿物类型	85
8.4.1 沙尘单颗粒中钙的分布	87
8.4.2 沙尘单颗粒中硫的分布	88
8.5 三次沙尘事件研究结果对比	91
8.6 小结	93
9 北京特大沙尘暴颗粒的矿物组成分析	95
9.1 沙尘暴研究的意义	95
9.2 特大沙尘暴的后向气流轨迹图及 PM_{10} 质量浓度变化	95
9.3 矿物颗粒的粒度分布	97
9.4 XRD 半定量分析	98
9.5 特大沙尘暴期间研究结果对比	101
9.6 结论	101
10 沙尘暴期间的降尘矿物学研究及来源分析	103
10.1 亚洲沙尘暴研究的概述	103
10.2 沙尘暴降尘中矿物来源、粒度和组分	104
10.3 不同沙尘暴期间沙尘颗粒矿物组分对比	107
10.4 不同沙尘暴期间黏土矿物组分对比	110
10.5 结论	111

1 大气颗粒物的研究意义

1.1 气溶胶的气候意义

气溶胶是指空气中分散的固态或液态颗粒,其粒度在 $0.2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ 。气溶胶在局地、区域和全球尺度的大气中都是非常重要的大气组分之一。目前,大气气溶胶类型主要包括:硫酸盐、有机组分、海盐、火山来源的气溶胶,矿物、生物质燃烧释放的气溶胶和元素碳(或叫做烟尘或黑碳)。不同类型的气溶胶有不同的散射和吸收特性,会影响地球行星的反照率,同时也会影响人体的健康(Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007)。气溶胶的光学特性和它们在空间上的分布存在很大的异向性,当前气候模式对它们的气候效应评估有很大的不确定性(见图 1.1)。任何地区大气气溶胶的气候变化都和气溶胶颗粒的来源或组分相关。例如,大气中的烟尘颗粒能够对太阳辐射有明显的吸收效应,在全球范围内烟尘总的增温效应仅次于 CO_2 (Ramanathan and Carmichael, 2008)。

图 1.1 显示大气组分的变化、陆地表面反照率的变化和太阳能量输出的变化等都影响了地球的辐射强迫。除去太阳光的变化之外,人类的活动排放能够改变前两者的特征。矩形的框代表不同大气物种强迫贡献的大小,一些产生了增温效应,另一些产生了致冷效应。火山喷发事件对全球气候能够起到致冷效应但是仅维持数年,图 1.1 未包括它的排放影响。气溶胶间接的影响是它们对云滴数量和粒径的影响,云中气溶胶的第二个间接影响对云寿命的影响,通常看成致冷的效应,由于目前研究水平的局限性还无法准确对其进行估算。温室气体影响包括在图 1.1 中的每个框内,矩形框上垂直的线代表目前科学家可以估计的范围,这些数值可以用来表征物种辐射强迫的不确定性。图 1.1 中的一条垂直线表示目前科学认识还无法对它的辐射强迫进行估计并且有很大的不确定性。一些辐射强迫的物质能够被很好地混合在全球大气中并长期干扰全球系统的热平衡,如 CO_2 。另外一些大气物种,根据它们在空间上分布的不同,对气候的干扰呈现出很强的区域特性,如气溶胶。由于各种不同的原因,并不能期待大气不同物种产生的正和负的强迫之和对整个气候系统产生一个净的效应。总之,IPCC 报告通过长期的观测和模拟显示,从 1970 年以来这些大气干扰物种产生的净效应对全球气候是增温效应。

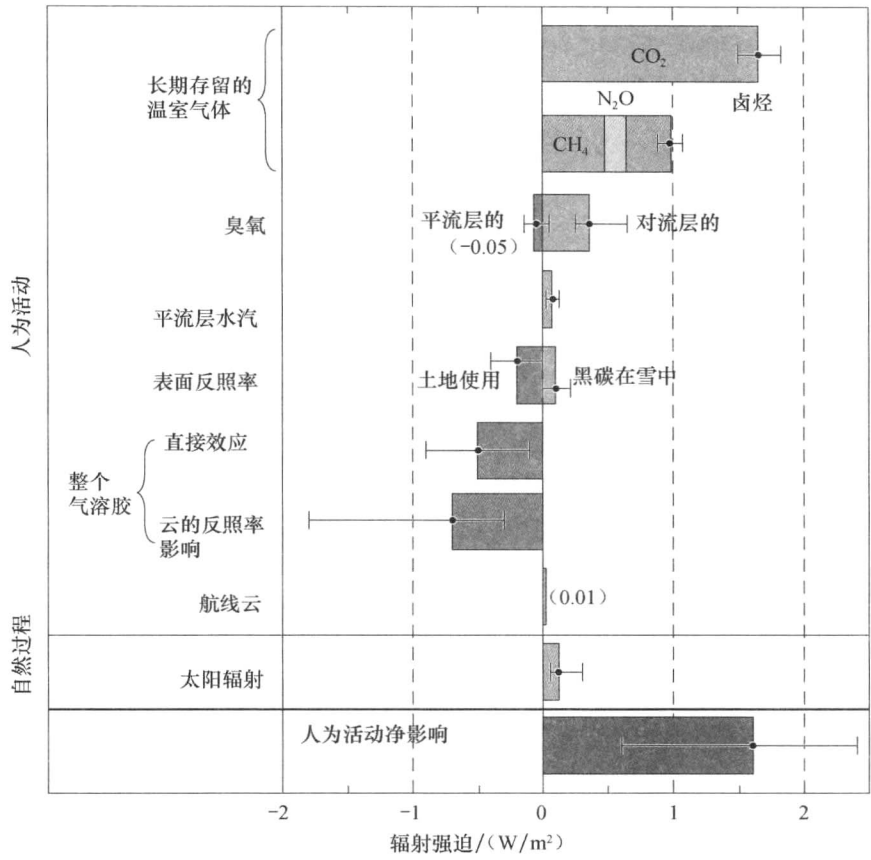


图 1.1 许多外部因素导致气候变化(Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007)

1.2 气溶胶的组分、粒径和混合状态

根据气溶胶颗粒的动力学粒径，它们通常被分为总悬浮颗粒(TSP, 动力学直径小于或等于 $100\mu m$)、可吸入颗粒物(PM_{10} , 动力学直径小于或等于 $10\mu m$)、细颗粒($PM_{2.5}$, 动力学直径小于或等于 $2.5\mu m$)和超细颗粒(PM_1 , 动力学直径小于或等于 $1\mu m$)。不同粒径的气溶胶颗粒由于它们不同的来源也被叫做粗颗粒和细颗粒(见图 1.2)。一次来源的粗颗粒通常由风蚀性引起,如海盐、矿物沙尘和生物质颗粒(如孢子、花粉、谷粒和植物碎片)。细颗粒包括二次生成的颗粒(如硫酸铵)和人为源气溶胶颗粒(由生物质燃烧释放的颗粒、飞灰颗粒和金属颗粒)。气溶胶颗粒的化学组分能够反映出它们不同的来源。同样,不同粒度的气溶胶颗粒也有不同的寿命。大气细颗粒能够在近地面的对流层中输送很远的距离并在大气中持续几

分钟到数天。相比较而言,粗颗粒在大气中的寿命要短得多。另外,图 1.2 显示在每一个粒度范围内气溶胶颗粒表现出不同的化学组成、光学特性、形成机理和沉降路径。

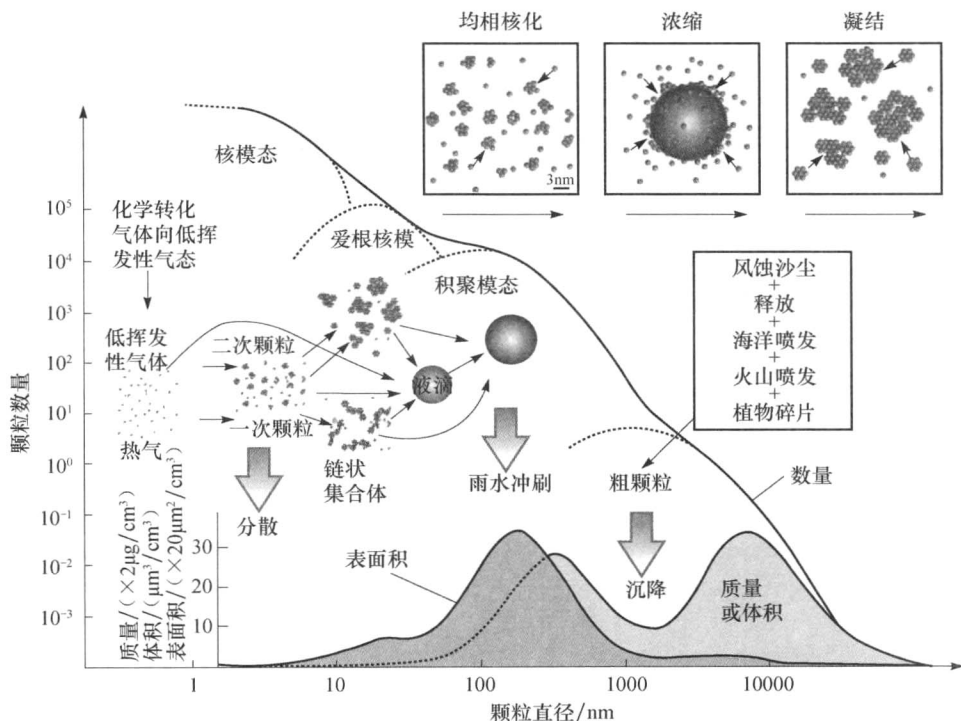


图 1.2 一个理想的大气样品中不同粒径下的气溶胶颗粒的各种参数(包括数量、质量、体积和表面积)和颗粒物形成机理(Buseck and Adachi, 2008)

目前,研究显示气溶胶颗粒通过吸收和散射太阳光可以直接影响到气候变化,同时它们也可以作为云凝结核间接地对气候产生影响。不同类型颗粒物的组分(如烟尘、飞灰、矿物颗粒、硫酸盐、硝酸盐、海盐和水分等)可以产生不同的光学特性,从而对气候产生影响。这些颗粒在大气输送过程中能够和大气中水蒸气、气体和其他类型的颗粒混合,这种混合将会改变颗粒物的光学特性从而进一步影响区域和全球的气候。

最近,越来越多的研究着重于理解颗粒物的混合状态。大气中不同的气溶胶颗粒之间、气溶胶颗粒与气体之间在输送过程中和云过程中会发生物理性碰撞、化学反应和化学交换,这促使气溶胶成为一个复杂的混合体。众多研究已经显示颗粒物的混合状态表现出一定的空间和时间特性。混合状态分为内部(一个颗粒包括多个来源的不同组分)和外部混合(一个颗粒包括一种来源的组分)(Bauer and Koch, 2005)。Buseck 和 Posfai(1999)进一步指出,内部混合还包括非均相和均相

的内部混合形式:非均相内部混合类似于岩石中的矿物,而均相混合类似于可溶性液相物质的混合。

针对大气非均相化学反应生成产物的研究,早期通常来自于整体样品分析的方法(Gard et al., 1998)。然而,整体样品分析的方法往往掩盖了气溶胶颗粒的混合特性从而无法判断大气过程中可能发生的微观化学反应过程。最近,气溶胶单颗粒的分析方法(主要是指扫描电镜和透射电镜)能够揭示单个颗粒的粒径、化学组分、混合状态和不同类型颗粒的相对丰度。这些结果能够对气溶胶的物理化学特性提供有用的信息并可据此进一步研究它们的光学特性(Li et al., 2003; Posfai et al., 2003)。

目前,单颗粒方法对气溶胶颗粒的混合状态研究已取得一些进展(Ma et al., 2005)。Bauer 和 Koch(2005)研究显示,大气中外混硫酸盐的数量减少会导致相对应的人为硫酸盐辐射强迫的降低,估计在 -0.18W/m^2 。当除去矿物沙尘颗粒表面非均相反应对硫酸盐影响外,辐射强迫为 -0.25W/m^2 。在单个颗粒中烟尘和硫酸盐的质量比值越大,硫酸盐的光学特性变化就越大。如果烟尘颗粒包裹在硫酸盐中,烟尘颗粒的吸收光的能力将增大到原来的 4 倍(Fuller et al., 1999)。另外,硫酸盐表面也经常有一层有机膜包裹(或有机壳),透射电镜研究能够观察到这种混合形式(Buseck and Posfai, 1999; Okada et al., 2005)。目前,研究已表明气溶胶内部混合的过程确实能够改变原始气溶胶颗粒的光学特性(见图 1.3)。

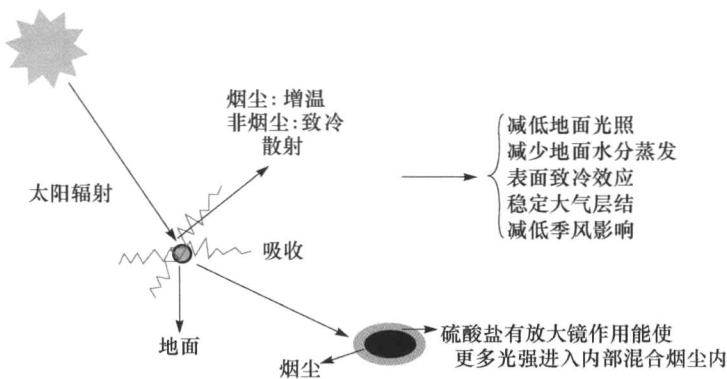


图 1.3 气溶胶单颗粒的对光辐射效应及大气气候的影响

先前的研究使用 CCSEM/EDX 观察了矿物颗粒和 HNO_3 的非均相化学反应后的混合特征(Laskin et al., 2005),观测结果揭示矿物颗粒表面反应生成的产物把原来颗粒的非吸湿性转变为吸湿性,这种变化可以增加光的散射效应并且容易形成云凝结核。因此,单颗粒的信息对于理解气溶胶在区域和全球气候的影响及其大气化学过程是至关重要的。先前的研究获得的结果仅仅是在有限的地区且信息比较分散,未来相关的研究需要进一步开展。

1.3 国内气溶胶单颗粒研究进展

亚洲沙尘暴期间的沙尘颗粒能够被长距离输送经过中国大陆的城市并到达下风向的日本。大量的研究在沙尘暴输送的路径上收集了沙尘样品,然后应用单颗粒方法研究沙尘单颗粒表面的化学修改特性及混合状态(Zhang et al., 2000; Shi et al., 2003; Okada et al., 2005)。目前一些研究获得了不同地区大气中单颗粒的信息,但针对沙尘颗粒是否在中国大陆上空的长距离输送过程中颗粒表面发生化学修改还没有深入探讨。为了提高全球气候模式模拟的研究,需要沙尘颗粒的混合状态信息,这些信息能够评价全球大气中沙尘颗粒是如何影响大气生物化学循环及地球辐射(Bauer and Koch, 2005)。

随着中国经济的迅速增长、城市化扩展和工业化需求的增加,导致中国在能源方面的消耗增加(Chan and Yao, 2008)。这些结果导致中国百万人口的大城市及周边区域遭受着严重的空气污染现象(Chan and Yao, 2008)。我国华北地区不仅在春季遭受亚洲沙尘暴的影响而且还频频发生区域性的灰霾和雾事件。目前,大量研究已经很好地调查了中国大城市的空气质量和深入研究了大气气溶胶的物理化学特性,尤其是首都北京(He et al., 2001; Duan et al., 2004; Yang et al., 2005; Zheng et al., 2005; Sun et al., 2006; Wang et al., 2006a; Song et al., 2007; Wang et al., 2007; Zhang et al., 2007; Wang et al., 2008)。这些研究调查了大气污染物的浓度水平和研究了气溶胶及人为源气体等污染物的组分。研究的结果能够用来识别灰霾、沙尘暴和雾期间大气气溶胶颗粒的来源和理解它们在大气中发生的化学反应。之前,绝大部分的研究是通过应用整体样品分析的方法分析有机和无机的气溶胶颗粒的,只有很少的研究通过单颗粒方法去理解气溶胶颗粒的特性。这就造成在一定程度上对城市上空出现的灰霾和雾事件的形成机理、大气酸化机理及颗粒物的酸缓冲能力没有完全搞清楚或者一些机理无法获得解释。Whiteaker 等(2002)认为这和气溶胶颗粒物在大气中发生的多相非均相大气化学过程及颗粒物的混合状态等相关。本书在认识空气污染事件问题时主要从区域尺度及全球尺度上分析了大气污染的问题。因此,气溶胶单颗粒的混合状态的研究将在未来应用到评价气溶胶对区域或全球气候的影响。目前,国内对大气单颗粒的研究才刚刚起步,尤其是区域性的雾、灰霾和沙尘暴等污染事件需要更深入的研究(Shi et al., 2003, 2005; Lv et al., 2006; Shao et al., 2007a, 2007b, 2008)。

通过以上分析,本书的研究内容主要对北京地区出现的不同污染事件中气溶胶单颗粒的物理化学特性进行分析。根据北京环境保护局的文件,从 1999 年开始,北京政府多年来已经出台并执行了五个阶段的大气污染控制方案以解决北京

市空气污染问题。虽然在严格的政策下北京大气中粗颗粒($PM_{2.5-10}$)的质量浓度迅速下降,但是大气中细颗粒($PM_{2.5}$)的质量浓度在过去 10 年间反而有所上升。北京政府目前面对的最大空气污染治理的问题就是细颗粒的污染。北京地区 4 个季节的大气中细颗粒表现出不同的污染源。例如,冬季大气中的细颗粒主要由燃煤源贡献,而夏季大气中的细颗粒主要来自于二次转化生成的产物(Song et al., 2007)。另外,模式模拟结果显示,北京地区在污染天气条件下约有 34% 的细颗粒和 35%~60% 的臭氧来自于北京市外的地区,也就是附近的河北、山西、山东和天津,这些地区上空的污染物长距离输送至北京上空致使北京的空气质量更加恶化(Streets et al., 2008)。因此,北京大气中细颗粒对空气质量的影响很可能远远超过目前研究的估计。北京市空气污染的复杂程度也让决策者和科学家思考这些控制政策的合理性,尤其是这些政策倾向于治理北京市当地的污染源而不是区域性联控方式治理污染物的排放源。因此,目前需要在区域尺度上作出合理的区域空气质量的管理方案和新的污染物排放政策才能有效保证空气质量(Shao et al., 2006; Zhang et al., 2007; Streets et al., 2008)。

本研究主要应用透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和图像分析等单颗粒方法获得了气溶胶颗粒的形貌、粒度、来源和混合状态。分析的样品主要收集在区域性的灰霾、雾和沙尘暴事件中,通过对气溶胶单颗粒研究提出了一些大气化学反应的模式和理解了实际大气中气溶胶颗粒的混合状态、气溶胶输送特征及污染事件的形成机制等。基于本次对华北地区极端空气污染事件中气溶胶单颗粒的研究,本书回答了如下一些大气科学问题:

(1)区域灰霾、雾和沙尘暴期间大气中主要有哪些类型的气溶胶颗粒? 这些气溶胶的主要来源是什么?

(2)不同污染事件中气溶胶单颗粒的混合状态如何? 如果气溶胶颗粒属于内部混合,什么类型的气溶胶颗粒能够相互混合在一起?

(3)出现在亚洲沙尘暴、区域灰霾和雾事件中的气溶胶颗粒可能出现的大气化学反应是什么? 这些反应在不同的环境空气条件下有什么区别?

(4)通过单颗粒分析,深入思考我国大气气溶胶本身的特性(混合状态、粒径、类型和形貌)如何? 研究结果进一步为室内实验模拟和模式模拟等提供理论指导和参数参考。

1.4 单颗粒的仪器分析方法

1.4.1 扫描电镜

扫描电镜是电子显微镜中的一种类型,它通过高能电子束直接照射到样品表

面,然后通过电子探头捕获从样品中激发出的二次电子,进入电子成像系统成像。带有能谱分析的扫描电镜可以用来研究气溶胶单颗粒的元素组分。扫描电镜获得图像最终能用来反映气溶胶颗粒样品表面的光滑特征、元素组分和表面电导现象等。目前,众多研究已经很好地把这种技术应用到大气气溶胶科学领域解决一些大气科学问题。例如,Shi 等(2003)等应用 SEM 调查了北京大气中不同类型气溶胶颗粒(如矿物、飞灰、烟尘和生物质颗粒)的形貌特征和它们的粒度分布。Shao 等(2007b)应用 SEM 主要研究了亚洲沙尘暴期间的沙尘颗粒,通过它们不同的元素组成获得这些矿物颗粒的矿物组分。Niemi 等(2005)通过 SEM 研究了东欧的野火期间长距离输送至芬兰后的气溶胶单颗粒的特征。结果显示,经过长距离输送的富硫颗粒或含硫集合体的含量明显提高,并且颗粒物中钾元素的含量明显,这些表明城市上空的气团包含大量老化的生物质燃烧源颗粒。Gao 和 Anderson (2001)研究了中国上空的气溶胶颗粒是由土壤沙尘和人为源的颗粒相互混合的复杂共同体,这些人为源主要包括化石燃料燃烧、生物质燃烧、矿业开采、工业炼钢和其他类型的工业过程等。许多研究应用 SEM 调查了城市、农村、海岸区域、海洋和沙漠等不同环境和不同地区的大气单颗粒特征。然而,SEM 有一定的局限性,如无法清晰地观察到小于 100nm 的细颗粒和 SEM 仅提供气溶胶颗粒表面的详细信息而无法获得颗粒内部的信息。

1.4.2 透射电镜

透射电镜是另外一种电子显微镜技术,电子束能够通过超薄样品并获得样品的图像。目前,TEM 技术在大气气溶胶科学领域中已经是一种非常重要的分析研究手段。带能谱的透射电镜(EDX)、能量损失能谱(EELS)和电子衍射(SAED)的透射电镜能观察纳米级物质的形貌、物理特性、晶体结构和化学特性(Posfai et al., 1994; Buseck and Adachi, 2008)。例如,TEM 用来研究了遥远海洋、生物质燃烧和沙尘源等大气中气溶胶单颗粒的形貌、粒度和元素组成(Posfai et al., 1995; Postai et al., 1999)。Li 和 Shao(2009)调查了中国北方区域灰霾期间的矿物颗粒的内部混合特征。研究结果显示,矿物颗粒表面能够与 NO_2 、 SO_2 、 HCl 等酸性气体发生非均相化学反应并在颗粒表面生成硝酸盐和硫酸盐的混合物。Chen 等(2005)使用 EELS 研究了城市区域大气中碳质气溶胶的颗粒。Adachi 和 Buseck (2008)描述了墨西哥城市上空的生物质燃烧源的烟尘、有机和硫酸盐颗粒的混合状态。研究结果显示,污染严重的大气中有超过一半以上的颗粒为烟尘,并且烟尘颗粒表面覆盖着有机和硫酸盐的混合物。气溶胶颗粒的内部混合过程往往会改变原始颗粒的光学和吸湿特性。通过对墨西哥城市上空气溶胶颗粒混合状态的研究,他们得出内部混合的烟尘颗粒的光学特性影响了区域气候变化,这个结果要远高于外部混合的烟尘颗粒。

1.4.3 气溶胶飞行质谱仪

气溶胶飞行质谱提供了实时的单个气溶胶的粒径和化学组分。气溶胶飞行质谱仪能够分离阴阳离子分别进入信号通道,最终获得阴阳离子的质谱图(Moffet et al., 2008)。不同系列的 ATOFMS 已经成功应用在大气气溶胶科学领域测量气溶胶单颗粒的组分,它们包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、金属、矿物沙尘和海盐(Lee et al., 2003; Murphy et al., 2006; Sullivan et al., 2007; Moffet et al., 2008)。由于这种单颗粒研究方法可以实时在线获得气溶胶单颗粒的离子组分,所以 AT-OFMS 获得的数据能够理解大气中气溶胶发生的非均相反应、二次气溶胶的形成和城市大气气溶胶的来源。然而,这种技术仍然无法准确地获得单颗粒的混合状态及形貌特征。

1.4.4 环境扫描电镜和环境透射电镜

环境扫描电镜和环境透射电镜能够定点观察到气溶胶是如何和大气中水汽相互交换。ESEM 能够观察气溶胶单颗粒的形貌特征随着相对湿度变化而变化的过程(Ebert et al., 2002)。ESEM 研究气溶胶单颗粒吸湿性时的缺点主要表现在它的分辨率比较差,而 ETEM 可以弥补这一缺陷。ETEM 的使用通常比较昂贵,很难广泛地应用到大气气溶胶研究领域,目前 ETEM 在大气气溶胶科学的研究结果仍然非常有限。亚利桑那州立大学的 Buseck 教授课题组成功地应用 ETEM 研究了气溶胶单颗粒的吸湿性,这些气溶胶主要收集在海洋上空和生物质燃烧影响的大气中(Semeniuk et al., 2007)。他们最新的研究是通过在实验室制备不同类型的气溶胶颗粒,然后通过 ETEM 实时观察在微观尺度上单颗粒的潮解和风化过程(Frenay et al., 2009)。这些新的知识将可以用来认识对流层大气中不同类型气溶胶颗粒在不同环境条件下的吸湿性及固液态。

1.4.5 其他单颗粒分析方法

除了上面提到的几种常用单颗粒分析方法之外,还有其他单颗粒分析方法应用在气溶胶研究领域。例如,单颗粒的荧光分光计(PFS)可以通过 263nm 的紫外光诱导的荧光可以实时在线地研究大气中有机碳组分和生物质气溶胶(Pan et al., 2009)。飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)可以用来测量不同地区和环境条件下收集的气溶胶颗粒表面组分,如 2000 年夏季 Montana 森林大火期间的气溶胶、Hawaiian 上空的海盐颗粒和 2001 年 4 月 Salt Lake 城市上空沙尘暴期间的沙尘颗粒物(Peterson and Tyler, 2003)。纳米级气溶胶质谱(NAMS)曾在 2006 年 5 月研究了 Wilmington 地区纳米级单颗粒(Zordan et al., 2008)。结果显示,大部分纳米级颗粒含有氮、碳、氧和硫。此外,原子力学显微镜(AFM)用来测量气

溶胶单颗粒的粒径(Posfai et al., 1998)。边缘结构 X 射线吸收光谱(XANFS)研究了日本 Tsukuba 上空气溶胶颗粒表面的硫酸盐组分。结果显示,细粒径的含硫组分主要是硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$),粗粒径范围的含硫组分主要是石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(Takahashi et al., 2006)。

1.4.6 气溶胶单颗粒技术在气溶胶研究中的不足之处

虽然现代整体样品分析测试技术不能描述气溶胶单颗粒的化学组分、形貌和混合状态,但是这些技术已经能够获得不同粒径范围和时间系列上确切的气溶胶化学组分信息(Sun et al., 2006; Kalivitis et al., 2008; Zhang et al., 2008)。与整体样品分析手段相比,电子显微技术作为单颗粒分析方法无法获得连续时间上气溶胶单颗粒的系列变化。然而,它们能够给出气溶胶单颗粒的形貌、粒度和混合状态等独特信息(凝结体、内部核、外部/内部和颗粒表面的覆盖物)(Posfai et al., 1994; Ebert et al., 2002; Shi et al., 2003; Liu et al., 2005; Kojima et al., 2006; Nieminen et al., 2006; Adachi and Buseck, 2008; Li and Shao, 2009a, 2009b)。当前,利用的单个气溶胶技术在分析颗粒物数量上还仍然有限,这样导致它们最终统计的结果不如整体样品分析得出的结果更具代表性。然而,单颗粒的方法获得了整体样品分析方法所无法获得的一些结果。