

北京地区 PM₁₀ 与秸秆燃烧排放单颗粒对比分析

王得来^{1,2}, 于丽萍², 王海龙², 范雪波²

(1. 北京城市气象研究院, 北京 100089; 2. 北京市气象探测中心(北京市观象台), 北京 100176)

摘要:采用场发射带能谱扫描电镜(FESEM/EDS)法分析北京怀柔地区 PM₁₀ 与秸秆燃烧排放颗粒的形貌特征和成分差异。结果显示:秸秆燃烧后排放颗粒物多为大粒径颗粒,成分上都含 S、Cl 和 K 元素。含有生物质燃烧标志元素 K 的 PM₁₀ 颗粒物多为含 Si、Al 和 Na 元素的燃煤飞灰和矿物颗粒,与秸秆燃烧排放颗粒组成化学元素差异明显。据此推断,北京区域 PM₁₀ 受秸秆燃烧排放影响相对较弱,化石燃料燃烧来源影响仍然显著。

关键词: PM₁₀; 秸秆燃烧排放; 单颗粒分析; 北京地区

中图分类号: X513

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2021)02-0020-04

Comparative Analysis of Single Particle of PM₁₀ in Beijing and from Straw Combustion Emission

WANG De-lai^{1,2}, YU Li-ping², WANG Hai-long², FAN Xue-bo²

(1. Institute of Urban Meteorology, CMA, Beijing, Beijing 100089, China;

2. Beijing Municipal Meteorological Observation Center (Beijing Observatory), Beijing 100176, China)

Abstract: The shape characteristics and the components of PM₁₀ collected in Huairou district, Beijing and the particulates emitted from crop straw combustion were analyzed through field emission scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy (FESEM/EDS). The results showed that most of the particles emitted from straw combustion were large size particles containing S, Cl and K elements. Most of PM₁₀ containing K which was regarded as a sign of biomass combustion also contained Si, Al and Na which come from coal-fired fly ash or mineral particles, and was quite different from straw combustion emission particles. Therefore, it concluded that PM₁₀ in Beijing was relatively less affected by crop straw combustion emission, and was significantly influenced by fossil fuel combustion.

Key words: PM₁₀; Straw combustion emission; Single particle analysis; Beijing district

燃烧排放活动对灰霾天气形成影响很大。研究表明,灰霾天气中黑碳浓度与 PM_{2.5}、PM_{1.0} 等浓度呈正相关性^[1-3]。近年来,京津冀地区空气质量虽然逐年改善,但重污染仍时有发生^[4-5]。大气颗粒物成分研究可以提供大气颗粒物的来源、大气化学等方面的重要信息^[6-7]。研究发现,京津冀地区生物质燃烧影响不可忽视^[8-9]。一般 K 元素被认为是生物质燃烧的指示性元素^[10],可是海盐、土壤尘和矿物颗粒中也含有 K 元素^[11-12],这对依据 K 元素分析生物质燃烧排放源造成干扰。今应用场发射带能谱扫描电镜(FESEM/EDS)法对比研究北京怀柔地区 PM₁₀ 和农作物秸秆燃烧排放产生的颗

颗粒物,分析 PM₁₀ 中生物质燃烧排放颗粒物的特征,为该地区颗粒物污染防治提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 样品采集

收稿日期:2019-12-02;修订日期:2021-01-27

基金项目:国家重点研发计划子课题“冬奥赛场气象观测站网布设及运控平台应用评估研究”基金资助项目(2018YFF0300101-7);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金资助项目(IUMKY201736)

作者简介:王得来(1985—),男,河北秦皇岛人,工程师,博士,研究方向为环境气象中大气可吸入颗粒物物化性质分析。

大气颗粒物样品采自北京市城乡接合部的怀柔区国家级气象站(E116°38", N40°22")。通过环境空气颗粒物自动监测仪(LGH-01B型和LGH-01E型)获取不同时期大气颗粒物样品。2017年每月上、中、下旬各采样1次,每次采样时长1h,共获得36份样品,测试颗粒约3000颗。生物质燃烧颗粒主要由北方常见的玉米、大豆、小麦和高粱等秸秆用于取暖和做饭燃烧排放。采集方法为生火时在烟囱附近放置预先用酒精清洁过的玻璃片,通过吸附作用获取固态颗粒样本。采集地点在河北省秦皇岛农村地区,大气环境总体较好,可减弱其他化工污染源直接干扰。每个样品采样时间1h,共采集10个样品,合计实验测试颗粒约300颗。

1.2 分析方法

样品测试在中国科学院高能所多学科中心同步辐射实验4W1B荧光试验站和核分析重点实验室的场发射扫描电子显微镜(FESEM)上完成。4W1B荧光站能量15keV,光斑直径50μm,测试时间为80s,测试环境为空气环境。FESEM为日立高科S-4800型,在真空度 10^{-6} Pa~ 10^{-5} Pa条件下,加速电压10kV,分辨率达2nm,可获得单颗粒形貌信息。测试时,可辅助使用能量色散X射线能谱分析仪(EDS)对单颗粒采用低电流和小束斑微区分析,来确定单颗粒元素组成和半定量比例,谱图采集时间30s,无粒径分布统计功能,不能获得颗粒物的数量占比信息。元素含量定量分析时,依据Okada方法计算10种常见元素如Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe的质量分数 $P(X)$ 值^[13]。计算公式为:

$$P(X) = X / (Na + Mg + Al + Si + S + Cl + K + Ca + Ti + Fe) \times 100\% \quad (1)$$

以所测颗粒中 $P(X)$ 值最大的元素命名该单颗粒为富X颗粒。对富X颗粒进一步划分为:若 $P(X)$ 最大值>65%,则将该颗粒归为X质颗粒;若 $P(X)$ 最大值<65%,则将该颗粒归为 $P(X)$ 值最大的元素和 $P(X)$ 值第二大的元素颗粒^[14]。

2 结果与讨论

2.1 秸秆燃烧单颗粒物形貌及组分特征分析

用电子显微镜观察秸秆燃烧排放的颗粒物,显示其粒径覆盖范围在2μm~500μm之间,呈棉絮状结构。图1(a)(b)分别为粒径尺度约为3μm、5μm的秸秆燃烧颗粒物的形貌和能谱。单颗粒能

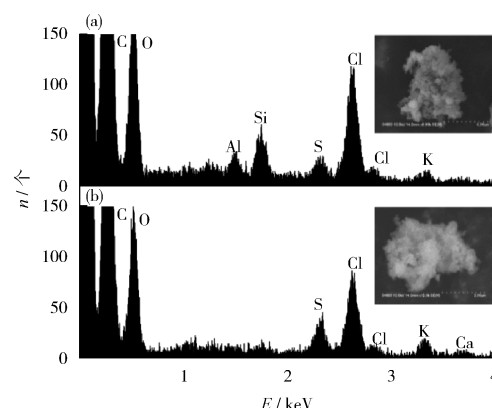


图1 秸秆燃烧排放颗粒的形貌和能谱

Fig. 1 SEM images and corresponding EDS spectra of the particulate emitted from crop straw burning

谱图显示颗粒物中都含有元素C、O、S、Cl、K,C的质量分数为60%~70%。图1(a)中含有明显的Al和Si元素峰,这些Al和Si元素更多来自秸秆上附着的土壤尘。除Si和Al元素外,按照Okada分类,图1(a)中 $P(Cl)$ 值为58.7%, $P(S)$ 值为21.7%, $P(K)$ 值为12.2%,属于Cl+S颗粒物。图1(b)中 $P(Cl)$ 值为81.5%, $P(S)$ 值为10.1%, $P(K)$ 值为8.5%,为Cl质颗粒物。Cl质量分数高于S,推断更多K元素与Cl结合成KCl,这与长三角地区秸秆燃烧污染物排放的研究结果一致^[15-16]。另外,与京津唐地区的霾事件中气溶胶单颗粒形貌及硫酸盐化的特征研究比较,发现其中的规则有机颗粒焦油球和不规则有机颗粒的能谱图与燃煤飞灰相似,都含有K、S和Cl的元素峰^[17]。因此,在使用农作物秸秆排放颗粒物中 K^+/OC 值作为影响空气质量程度和污染源解析的依据时^[16,18],应排除焦油球等有机颗粒的影响。

2.2 PM₁₀中含K颗粒物的单颗粒分析

生物质燃烧颗粒中元素K很稳定,而Cl元素会流失^[14]。为了研究农作物秸秆燃烧对PM₁₀的影响,重点关注PM₁₀中含有K和Cl的颗粒物。综合FESEM/EDS分析获得的单颗粒形貌和能谱信息,将2017年采集的PM₁₀中含K颗粒物分为两类。

第一类是含K元素的球形颗粒物。球形颗粒物在测试中较为常见,在每个样品中都可发现。已有研究表明,燃煤过程中会产生2.5μm以下球形颗粒飞灰,是煤炭中的硅铝酸盐在高温下熔融通过气相凝聚等作用而形成的碳质颗粒^[19-20]。对北京2017年间采集的样品做形貌测试发现,球形颗粒

物粒径多 $< 1 \mu\text{m}$ 。图 2(a)(b) 分别为粒径 686 nm、608 nm 的球形颗粒物的形貌和能谱。能谱都显示出明显的 C、O 峰, C、O 质量分数之和高达 88% 以上。在图 2(b) 中可看到 K 元素峰。通过 Okada 方法计算, 图 2(a) 中颗粒物的 $P(\text{Si})$ 值为 77.6%, 为 Si 质颗粒; 其次是 Al 元素, $P(\text{Al})$ 值为 9.3%; 最后是 Na 元素, $P(\text{Na})$ 值为 1.4%。图 2(b) 颗粒物中 $P(\text{Si})$ 值为 50.3%, $P(\text{Al})$ 值为 29.6%, $P(\text{K})$ 值为 0.29%, $P(\text{Ca})$ 值为 0.12%, 为 Si + Al 颗粒。这些球形飞灰颗粒物以 Si、Al 和 Na 元素为主^[21], 属于硅铝酸盐, 是硅铝质飞灰。与秸秆燃烧颗粒相比, 其球形形貌易于区分。能谱显示有些飞灰含 K 元素, 会干扰对秸秆燃烧排放的评估。

第二类是含 K 元素的不规则大气颗粒物。成像显示绝大多数颗粒的形状不规则, 这类不规则的颗粒物粒径分布在 PM_{10} 的各个粒径段。其元素组成共性是普遍含 Si、Al、Na 和 Ca 成分, 见图 3(a)–(d)。与图 2 中能谱比较, 图 3 中的能谱显示 K、Ca 元素峰更加明显。能谱分析得出这些颗粒中 C、O 质量分数之和 $> 90\%$, 可能与燃烧活动相关。根据 Okada 方法分别计算, 图 3(a) 中 $P(\text{Si})$ 值为 74.8%, 为 Si 质颗粒, 同时含有 Al、Na、K 和 Ca 元素, 其中 $P(\text{K})$ 值为 2.3%; 图 3(b) 中 $P(\text{Si})$ 值为 50.8%, $P(\text{Na})$ 值为 36.2%, 为 Si + Na 颗粒, 含有明显的 K 峰, $P(\text{K})$ 值为 7.0%。图 3 中 4 个颗粒相互比较, 虽然图 3(a) 与图 3(c)、图 3(b) 与图 3(d) 形貌相似, 但是后者为不含 K 元素颗粒。图 3(c) 中 $P(\text{Si})$ 值为 38.2%, $P(\text{Na})$ 值为 36.2%, 为 Si + Na 颗粒, 含有少量的 Ca 和 S; 图

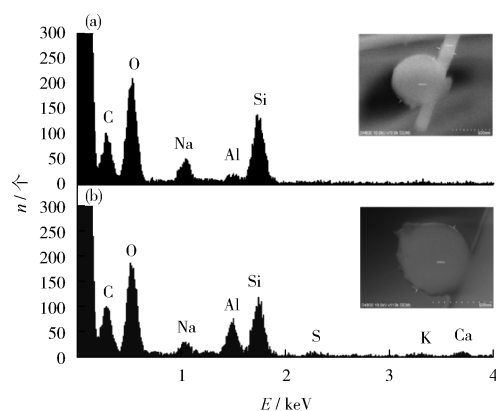


图 2 球形颗粒物的形貌和能谱

Fig. 2 SEM images and corresponding EDS spectra of spherical particulate

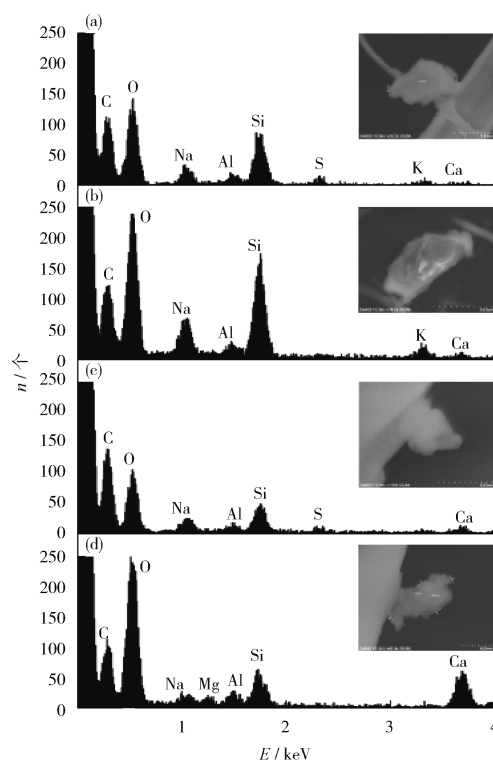


图 3 $5 \mu\text{m}$ 以下不规则颗粒物的形貌和能谱

Fig. 3 SEM images and corresponding EDS spectra of irregular particulate in $\text{PM}_{5.0}$

3(d) 中 $P(\text{Ca})$ 值为 38.4%, $P(\text{Si})$ 值为 25.9%, 为 Ca + Si 颗粒。含 Ca 元素颗粒一般被认为源于建筑扬尘^[20]。与多为 Si + Al 颗粒物的球形飞灰相比, 不规则的颗粒物中 Na 和 Ca 含量增多。与图 1 中秸秆燃烧排放颗粒相比, 图 3 中不规则颗粒物的形貌差异明显, 且元素成分上普遍含 Na 元素。

图 4(a)(b) 为典型的 $10 \mu\text{m}$ 级不规则颗粒的形貌和能谱。实验结果显示, 其在成分种类组成上虽与图 3 的颗粒物相似, 但粒径尺度更大, 形貌不同。图 4(a) 中 $P(\text{Si})$ 值为 49.2%, $P(\text{Al})$ 值为 41.5%, 为 Si + Al 颗粒, K 峰明显, $P(\text{K})$ 值为 9.3%。与图 3 中含 Si、Al 颗粒相比, 明显差异是能谱中没有 C 峰, 而与河北唐山地区和西藏拉萨地区大气降尘研究中的矿物颗粒的能谱相似^[20, 22–23], 可能为矿物碎屑。图 4(b) 中 $P(\text{Si})$ 值为 76.5%, 为 Si 质颗粒, 且含 C 量较高, 其质量分数达 67.6%, K 和 Ca 含量相对较少, 是以石英成分为主的颗粒。图 3 和图 4 中颗粒物测试结果显示, 虽然粒径不同, 但主要无机成分相似, 成分上与燃煤飞灰难以辨别^[24], 与秸秆燃烧排放颗粒在形貌和能谱上对比差异明显。

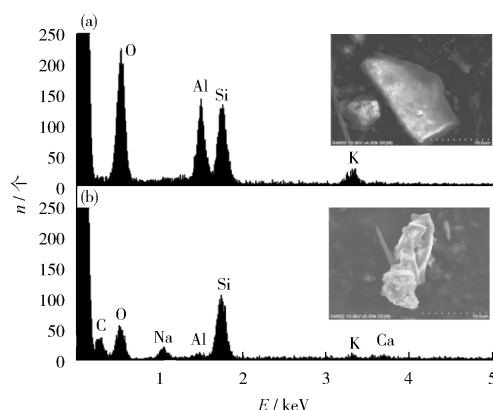
图4 10 μm 级不规则颗粒的形貌和能谱

Fig. 4 SEM images and corresponding EDS spectra of irregular particulate about 10 μm in size

3 结论

(1) 通过 FESEM/EDS 单颗粒实验发现,农作物秸秆燃烧排放颗粒主要含 K 和 Cl 元素。对比怀柔的近邻农村地区 2017 年的 PM_{10} 中含元素 K 的颗粒可粗分为球形硅铝酸盐飞灰颗粒和大量不规则的矿物质颗粒,该类颗粒普遍含 C 量高,且大多含有 Si、Al 和 Na 成分。

(2) 球形飞灰颗粒和大多数不规则颗粒物能谱相似,反映两者的来源关系密切,与秸秆燃烧排放颗粒差异明显。考虑到生物质燃烧颗粒物中 Cl 在颗粒老化过程中会减少,而本次收集的农作物秸秆燃烧排放颗粒多为新生烟颗粒,在城乡接合部的怀柔气象站一年内各个时期的实时采样中均未发现与农作物秸秆燃烧排放具有相同元素组成的颗粒,据此推断本地农作物秸秆燃烧排放对北京地区影响很小。而大量的含 C、Si、Al 单颗粒的发现,说明北京大气环境受化石燃料燃烧排放影响仍较大。

[参考文献]

- [1] 陈晓秋,徐亚,蒋冬升,等. 2011 年夏冬两季福州城区黑炭气溶胶污染特征研究[J]. 中国环境监测,2013,29(6):34-38.
- [2] 魏桢,朱余,张劲松,等. 合肥市黑炭气溶胶浓度分布和变化特征研究[J]. 中国环境监测,2015,31(6):22-27.
- [3] 安林昌,孙俊英,张养梅,等. 天津武清地区单颗粒黑碳气溶胶特征观测分析[J]. 应用气象学报,2011,22(5):577-583.
- [4] 李慧杰,王秀兰,王计平,等. 2013—2017 年间京津冀地区空气质量及影响因素分析[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(2):21-25.
- [5] 杨鸿亮,施择,闫琨,等. 保山市大气细颗粒物排放特征与理化特征分析[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(5):61-64.
- [6] 董娴,邹海凤,梁隆超,等. 贵阳市大气 $PM_{2.5}$ 中无机元素的组成

- 及来源解析[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(1):14-18.
- [7] 莫招育,杜娟,刘慧琳,等. 桂林市冬季大气 $PM_{2.5}$ 中重金属污染物健康风险评估[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(4):23-27.
- [8] YAN C Q, ZHENG M, SULLIVAN A P, et al. Chemical characteristics and light-absorbing property of water-soluble organic carbon in Beijing: Biomass burning contributions[J]. Atmospheric Environment, 2015, 121:4-12.
- [9] 邢延峰,王鹏杰,曹胜,等. 秸秆燃烧对哈尔滨市灰霾天气的影响[J]. 中国环境监测,2017,33(3):87-93.
- [10] YAN X Y, OHARA T, AKIMOTO H. Bottom-up estimate of biomass burning in mainland China[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40:5262-5273.
- [11] HAYS M D, FINE P M, GERON C D, et al. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39:6747-6764.
- [12] ZHANG Z S, GAO J, ENGLING G, et al. Characteristics and applications of size-segregated biomass burning tracers in China's Pearl River Delta region[J]. Atmospheric Environment, 2015, 102:290-301.
- [13] OKADA K, QIN Y, KAI K J. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China[J]. Atmospheric Research, 2005, 73(1/2):45-67.
- [14] ZHANG G, BI X, LI L, et al. Mixing state of individual submicron carbon-containing particles during spring and fall seasons in urban Guangzhou China: a case study[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(9):4723-4735.
- [15] 刘威德,李玉武,董树屏. 生物质燃烧颗粒物的定量分析和化学形态[J]. 环境化学,2002,21(3):209-217.
- [16] 唐喜斌,黄成,楼晟荣,等. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究[J]. 环境科学,2014,35(5):1623-1632.
- [17] 王文华,邵龙义,李泽熙,等. 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[J]. 岩石矿物学杂志,2015,34(6):914-924.
- [18] 王真真,谭吉华,毕新慧,等. 秸秆燃烧产生颗粒物化学组分及排放特征[J]. 环境科学与技术,2016,39(11):150-155.
- [19] ALONSO M J G, BORREGO A G, ALVAREZ D, et al. Pyrolysis behaviour of pulverised coals at different temperatures[J]. Fuel, 1999, 78(13):1501-1513.
- [20] 邵龙义,杨书申,时宗波,等. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究[M]. 北京:气象出版社,2006.
- [21] 彭敏,周亚民,阮湘元. 粉煤灰形貌元素组成的 SEM/EDS 分析[J]. 广东化工,2009,36(5):16-17.
- [22] 栾文楼,陈智贤,谷海峰,等. 唐山大气降尘的矿物组成与微观形貌特征分析[J]. 矿物学报,2011,31(2):237-242.
- [23] 张学磊,邬光剑,岳雅慧,等. 拉萨市夏季大气降尘单颗粒矿物组成及其形貌特征[J]. 岩石矿物学杂志,2011,30(1):127-134.
- [24] 赵厚银,邵龙义,王延斌,等. 北京市冬季室内空气 PM_{10} 微观形貌及粒度分布[J]. 中国环境科学,2004,24(4):505-508.