

大气可吸入颗粒物(PM_{10})单颗粒硫化特征

刘彦飞^{1,2}, 邵龙义^{1*}, 程晓霞²

(1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 黑龙江科技学院资源与环境工程学院, 哈尔滨 150027)

摘要:使用 SEM/EDX 对哈尔滨市夏季不同时段采集的可吸入颗粒物单个矿物颗粒的成分和硫化特征进行研究. 结果表明, 哈尔滨市夏季 PM_{10} 中可以鉴定出的矿物有 29 种, 其中黏土矿物所占比例超过了 40%; 中午时段内的样品几乎没有发生硫化, 但早晚时段内采集的样品具有普遍的硫化现象, 且黏土矿物发生硫化的几率最高, 样品 S/Ca 的平均比值为 1.0, 是中午时段样品 S/Ca 值的 73 倍. 不同时段、气象条件下样品的硫化程度不同, 显示其硫化机制各不相同; 按矿物的元素含量不同, 矿物颗粒分为 5 种类型: “富 S”、“富 Ca”、“富 S”、“富 Fe”、“富 Mg”, 显示矿物颗粒主要来自地壳源; 各时段样品中的矿物颗粒具有同源性, 说明早晚时段样品中富含的 S 只能是大气二次化学反应的结果, 且规则石膏颗粒主要是由方解石等碳酸盐矿物发生的硫化作用形成的.

关键词: PM_{10} ; 单颗粒; SEM/EDX; 硫酸盐; 黏土矿物

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2555-08

Sulfuration Character of Individual Particulates of PM_{10}

LIU Yan-fei^{1,2}, SHAO Long-yi¹, CHENG Xiao-xia²

(1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Institute of Resources and Environmental Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

Abstract: SEM/EDX was used to analyze the component and sulfuration characteristics of individual mineral particulates of PM_{10} , which were collected at different times in summer of Harbin. The results indicate that, the 29 species of mineral were identified in summer of Harbin, in which the proportion of clay minerals is over 40%; There are almost no changes in sulfuration in the noon-time period samples, however the samples collected in the morning and evening show universal sulfuration. In all samples, clay minerals have the highest sulfuration incidence, the average ratio of S/Ca value is 1.0, which is 73 times of noon-sample S/Ca value. The sulfuration degree of samples at different times and meteorological condition show different mechanism of sulfuration. According to different content of mineral elements, mineral grains could be divided into five types: “Si-rich”, “Ca-rich”, “S-rich”, “Fe-rich”, “Mg-rich”, respectively, showing that the mineral particles mainly come from the crust source; The mineral particles at different times have homology, which indicates that the atmospheric secondary chemical reaction could be the only reason leading to the S rich in morning or evening periods samples, and rule gypsum particles was formed mainly by sulfuration of calcium carbonate mineral salt such as calcite minerals, etc.

Key words: PM_{10} ; individual particle; SEM/EDX; sulfuration; clay mineral

大气颗粒物在大气中进行迁移和转化过程中, 大气颗粒物成分、特别是表面成分, 在受到大气热力、气态污染物、水蒸气等作用下会发生二次化学反应, 并导致化学成分和物相组成的变化^[1-3]. 通常, 大气颗粒物中矿物成分的变化与大气中的硫氧化物和氮氧化物等酸性气体的之间有着密切的关系, 并直接反映在颗粒中硫酸盐和硝酸盐成分的变化上^[4,5]. Horng 等^[6]分析了在台湾南投地区公路旁采集的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等离子成分, 结果显示, 这些组分的含量占样品离子组分总量的 44%, 颗粒的硫酸盐化和硝酸盐化程度较高, 其中硝酸盐占有主要地位, 并主要来自于机动车尾气; Firoz 等^[7]对横滨大气 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 、 $\text{PM}_{>10}$ 中水溶性离子的研究结果也显示出大气颗粒

中存在着明显的酸化成盐现象, $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 、 $\text{PM}_{>10}$ 中的水溶性离子分别占样品离子质量的 40%、31%、19%, $\text{PM}_{2.5}$ 与 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、EC (元素炭)、OC (有机炭) 相关系数均大于 0.5, PM_{10} 与 SO_4^{2-} 、EC 相关系数为 0.29、与 Ca^{2+} 的相关系数为 0.31, $\text{PM}_{>10}$ 与 EC 相关系数为 0.48, 这表明颗粒物中的水溶性离子主要集中在细颗粒中, 其原因在于, 一方面细颗粒较粗颗粒更易酸化, 另一方面大气中

收稿日期: 2009-11-27; 修订日期: 2010-05-04

基金项目: 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目 (705022); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20070290007)

作者简介: 刘彦飞 (1968 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气气溶胶、大气污染和水污染控制技术, E-mail: usthen@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ShaoL@cumt.edu.cn

酸性气体(SO_2)与空气中 H_2O 、 NH_4^+ 等及有机物等发生成核反应并生成了较多的新生细颗粒^[8]。

颗粒的酸化成盐现象直接反映了颗粒物与酸性气体之间的相互作用,而且颗粒物的酸化成盐程度也间接反映出大气污染的程度。通常,大气颗粒物的酸化成盐作用,一方面有利于大气中酸性气体的去除,但另一方面也提高了颗粒物中有毒元素的溶解性,并使颗粒物的生物毒性增强^[9,10]。因此,研究大气颗粒物的酸化成盐作用对于揭示颗粒物的环境效应和健康影响具有重要的意义。另外,虽然颗粒物所发生的硫酸盐化和硝酸盐化作用,都是大气颗粒物在大气赋存过程中普遍存在的酸化现象,但是2种成盐作用的产物的稳定性却不相同。周福民等^[11]的研究表明,硫化成盐形成的矿物或盐受温度影响较小,大多都能够保持其成分的稳定性;而气态的 HNO_3 和颗粒物中 NO_3^- 受环境温度影响大,当温度较高时,硝化成盐形成的矿物或盐往往发生热解,稳

定性较差。因此,通常是依据矿物颗粒的硫化成盐现象来分析大气颗粒物的酸化成盐作用。本研究采用 SEM-EDX 技术对在对哈尔滨市夏季正常天气中白天不同时段所采集的大气颗粒物样品的单颗粒表面成分进行分析,探讨了颗粒的硫化特征,并讨论了大气颗粒物的硫化过程和形成机制。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采样点设在黑龙江科技学院的嵩山校区主楼五层层顶,采样仪器为 Negrretti (UK) 粒度切割器,配备 KB80-E 型采样泵(青岛崂山电子),流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时采集 PM_{10} 。使用的滤膜是孔径为 $0.67 \mu\text{m}$ 聚碳酸酯滤膜,采样期间天气正常晴天,温度在 $26 \sim 34.5^\circ\text{C}$ 之间,风速不大,但早间和晚间湿度较大($26\% \sim 27\%$),而中午时段湿度较小(11%)。具体的采样时间和气象条件如表1。

表1 样品的采样时间和气象条件

Table 1 Sampling period and meteorological condition of samples

采样编号	采样时间	气象条件				
		风速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	温度/ $^\circ\text{C}$	湿度/%	气压/hPa	天气情况
样品1	2008-08-09T08:00 ~ 11:00	0.8	32	26	99.1	正常天气
样品2	2007-07-26T12:00 ~ 15:00	0.6	34.5	11	99.2	正常天气
样品3	2008-08-14T15:00 ~ 17:30	0.4	28.4	11	99.1	正常天气
样品4	2007-07-26T17:30 ~ 19:00	1.0	26	27	99.1	正常天气

1.2 研究方法

利用带能谱的扫描电镜(SEM-EDX)对聚碳酸酯滤膜所采集的大气颗粒物进行矿物化学成分和形貌特征进行研究。方法是将采集的样品(滤膜)裁下约 1 cm^2 ,用导电胶贴在载物台上,用扫描电镜(SEM)获取颗粒的子显微形貌,并对随机选定的矿物颗粒进行X射线能谱分析,检测碳元素以后($Z > 6$)的所有元素,根据能谱和成分分析结果,进行矿物颗粒矿物类型统计和分析。

2 结果与分析

2.1 单个矿物颗粒的能谱特征

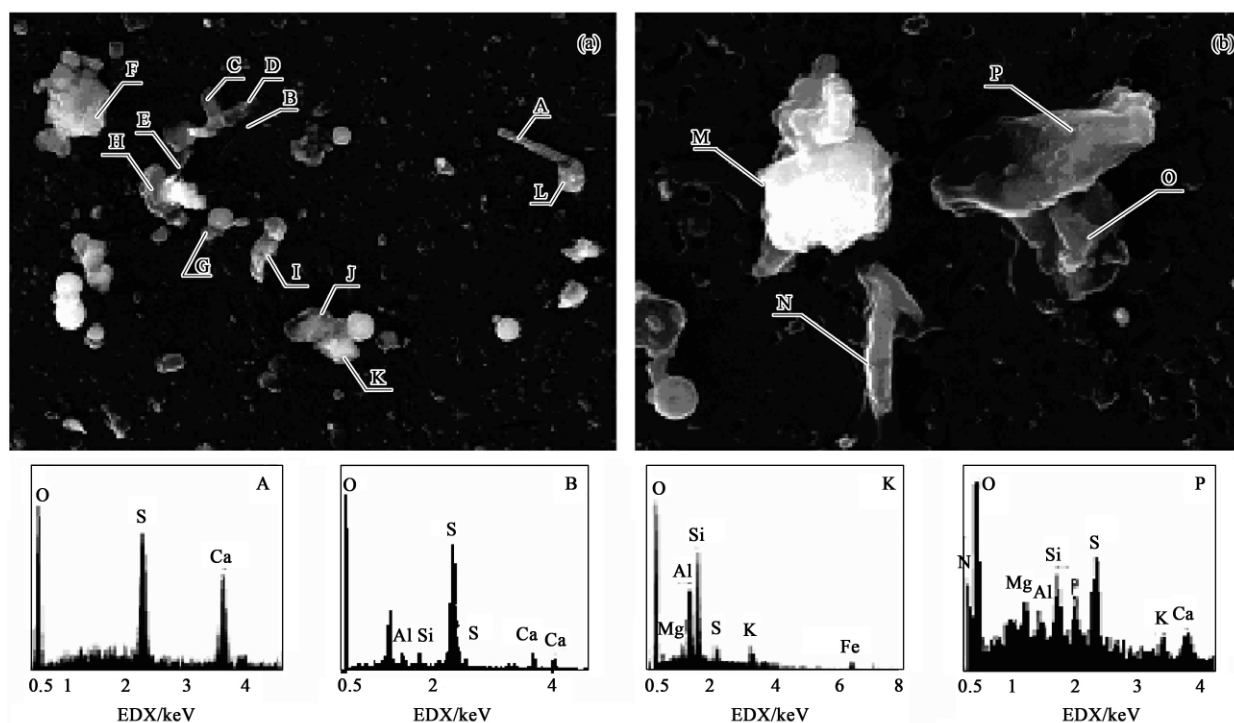
对大气颗粒物进行X射线衍射(XRD)分析和电镜能谱(EDX)分析,能够获得矿物颗粒的X射线衍射谱图和能谱图,根据其特征可以判断大气颗粒的矿物类型,进而可以判断其来源和其在大气中的变化。汪安璞等^[12]、Davis等^[13]在北京大气颗粒物中,识别出24种物相类型;吕森林等^[14]在北京大气颗粒物辨出38种矿物类型颗粒,并指出矿物的硫化

现象可以发生在不同矿物颗粒表面,且主要发生在夏季。本研究在对哈尔滨市夏季大气可吸入颗粒进行单颗粒能谱分析中,识别出不规则 and 规则矿物颗粒类型共29种。

矿物颗粒能谱分析显示,样品1、4中的颗粒大多含S,而样品2、3中的颗粒基本不含S,即样品2、3上的矿物颗粒基本没有发生硫酸盐化。图1(a)、图1(b)分别是样品1和4的扫描电镜(SEM)图像,图2(a)、图2(b)分别是样品2和3的扫描电镜(SEM)图像。在图1中,A、H、K和P分别是图像中相应颗粒的能谱图,颗粒物A、B、N为长条状颗粒,但颗粒N表面受湿发生溶解、变形,C、D、E、F、G、H、I、J、L、M、O、P颗粒均为不规则颗粒,球形颗粒主要为飞灰颗粒。规则颗粒物A、B和N的能谱显示,其化学成分主要为S和Ca,这是典型的石膏颗粒。由于发生硫酸盐化作用,图1中的颗粒的成分和物相组成变得比较复杂,如颗粒H主要成分为S、Mg、Ca、Si、Al,主要是镁矾和石膏组成的混合矿物;颗粒K中主要化学成分是Si、Al、K、Fe、S、Mg等,为

矿物和硫酸盐构成的混合矿物颗粒(绿泥石和钾芒硝);颗粒 C 主要成分为石膏、颗粒 D 具有镁矾特征、颗粒 G、L 的能谱具有伊蒙混层特征,其颗粒物中均含有 S、Ca,表明这 4 个颗粒是矿物与石膏组成的混合矿物.颗粒 K、J、M 的能谱显示其具有绿泥石特征、颗粒 L 为伊蒙混层,且都含有 S;含 S 颗粒 J 不含 Ca,含 S 颗粒 M、L 中 K、Mg、Na 的含量超过了 Ca 的含量,说明 S 很可能以 K、Mg、Na 的硫酸盐形式存在.颗粒 O 呈明显的石英特征,且表面含有一定量的 S,石英表面覆盖有 S,一般说明大气污染比较严重.颗粒 P 的能谱显示,各种元素含量呈 S、Si、

N、P、Mg、Al、Ca、K 依次递减顺序,一般情况,在 SEM/EDS 下检测时,N 的峰值不会出现,而在此时出现较高的 N 峰,说明 N 在颗粒中的含量较高.进一步的研究表明,颗粒中含 N、且有 S 存在下,N 是以硫酸铵或硝酸铵的形式存在,是铵盐在气温较低时在颗粒表面凝结的结果.通过以上分析,可以看出,样品 1、4 大部分颗粒表面都发生了硫化现象,部分颗粒发生了整体匀质化、且有规则石膏晶质颗粒产生.另外,颗粒在发生硫酸盐化过程中形成的硫酸盐类矿物是多样的,但规则颗粒主要是石膏晶质颗粒.



(a)、(b) 分别是哈尔滨市夏季正常天气下样品 1、4 的 SEM 图像,

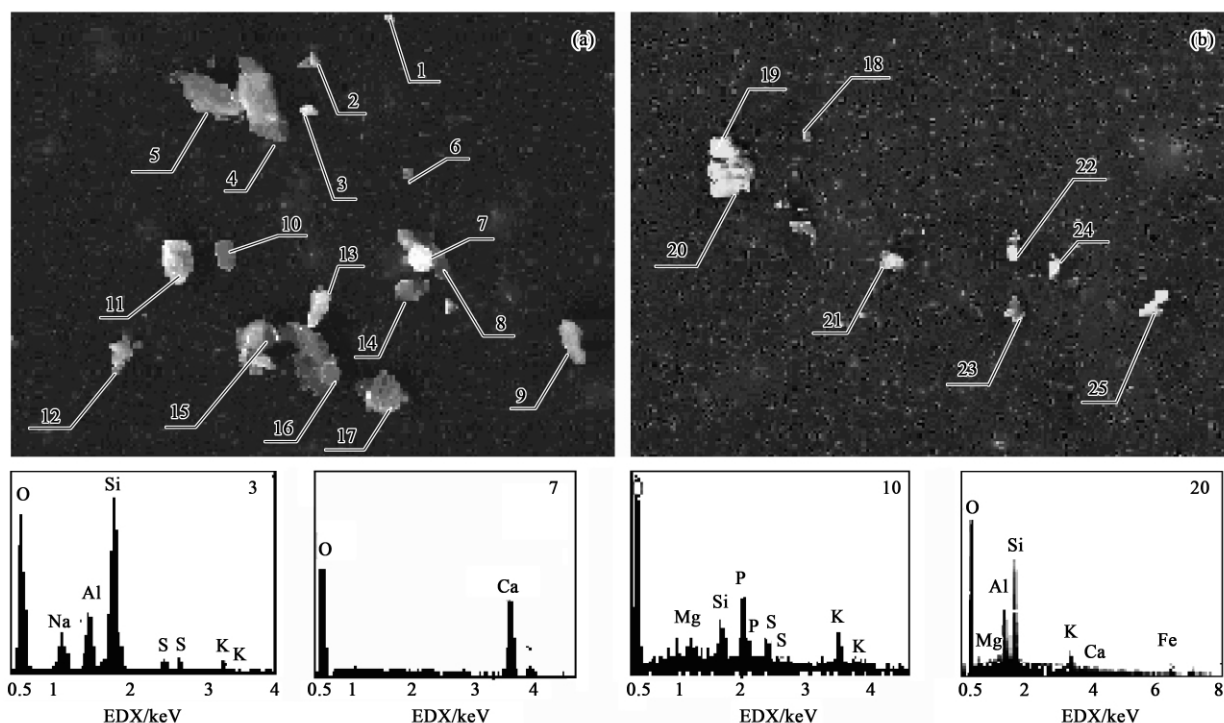
A、B、K 和 P 分别对应着图像中颗粒的 EDX 能谱图

图 1 样品 1、4 单个矿物颗粒的形貌和能谱图特征

Fig. 1 Morphologies and EDX spectra of individual mineral particles in samples 1 & 4

在图 2 中,共随机检测了 25 个颗粒,除了在颗粒 3 和颗粒 10 中的能谱中出现较明显的 S 峰外,其它 23 个颗粒的能谱中都没有出现较明显的 S 峰,这表明,样品 2 和样品 3 中的颗粒硫酸盐化程度较低、且没有规则矿物颗粒出现.颗粒 3 的能谱显示其为钠长石、并含有少量的 S,颗粒 2 也为钠长石、但不含 S;颗粒 7 和颗粒 1 为钙质颗粒、且是比较纯净的方解石矿物,颗粒 12 是方解石和石英的混合矿物,颗粒 6 为菱镁矿;颗粒 10 是黏土矿物与磷酸盐、硫酸盐的混合物;样品中出现了较多的绿泥石颗粒,颗

粒 4、19、20、22、24 均为绿泥石;颗粒 5 和颗粒 21 为伊利石,颗粒 14 和颗粒 17 为蒙脱石;石英颗粒较多,颗粒 9、11、13、18、23、25 均为石英颗粒,且在高放大倍数下,这些颗粒都有明显的贝壳状断口,表明这些颗粒受大气的机械作用和化学作用的时间还不长;颗粒 8 和颗粒 15、16 为硅镁石.样品 2、3 中的颗粒与样品 1、4 中的颗粒相比,除了含 S 量较少外,另外一个较明显的不同是,大多数颗粒的物相比较单一,反映出样品 2、3 中的矿物颗粒受酸性气体等的作用较小,大多数还保持着颗粒的原生状态.



(a)、(b) 分别是哈尔滨市夏季正常天气下样品 2、3 的 SEM 图像，

3、7、10 和 20 分别对应着图像中颗粒的 EDX 能谱图

图 2 样品 2、3 单个矿物颗粒的形貌和能谱图特征

Fig.2 Morphologies and EDX spectra of individual mineral particles in samples 2, 3

2.2 矿物颗粒的类型与来源

根据 SEM/EDX 分析结果,可以将矿物颗粒按颗粒中的元素丰度进行分类.如 Marie 等^[15]对在法国一个钢铁厂周围环境中所采集大气颗粒物样品进行了 SEM-EDX 单颗粒分析,将 11 842 个颗粒按成分分为 5 种类型,其中“富 Na”、“富 Ca-S”、“富 Al-Si”、“富 Fe”、“富 Si”类型颗粒各占 70%、17%、8%、4% 和 1%;董树屏等^[16]采用扫描电镜技术识别了广州市 TSP 颗粒物,并将颗粒物分为燃煤飞灰、钙质颗粒、富铁颗粒等;Okada 等^[17,18]据 SEM/EDX 的分析结果,用 $P(X)$ 值法把在中国西北部呼和浩特上空采集的矿物颗粒分为 9 类,并分析了颗粒的来源.在本研究中,笔者也采用 $P(X)$ 值法将在哈尔滨所采集的 226 个矿物颗粒分为“富 Si”、“富 Ca”、“富 S”、“富 Fe”、“富 Mg”等 5 种类型:“富 Si”颗粒,占整个分析颗粒物数量的 62.8%,且其中“Si + Al”类型颗粒占到 57.0%,主要是硅铝酸盐类矿物,基本上是地壳土壤来源的长石类和黏土类矿物,“富 Ca”颗粒,其数量占整个分析颗粒数量的 15.9%,主要是地表土壤、二次道路扬尘和远距离传来源的矿物颗粒,其中的“Ca + S”颗粒是表面硫

化或者是匀质化的石膏颗粒,“Ca + Si”颗粒为水泥颗粒,另外还有地壳来源的少量“Ca + Mg”和“Ca + F”型颗粒,“富 S”颗粒,样品 1~4 中“富 S”颗粒依次占样品总颗粒数的 7.5%、0.4%、0% 和 5.8%,而“富 S”颗粒数占总颗粒数的 13.7%,这个值远远超过 Okada 等^[17,18]、李卫军等^[19]在塔克拉玛干沙漠、乌鲁木齐和北京所采集样品的分析结果,其原因是富硫样品(1、4 号样品)对富 S 颗粒的贡献率达到了 96.8%.在样品 1~4 中“S + Ca”颗粒中 S/Ca 比值为 1.0,这个值大于 CaSO_4 中 S/Ca 比值 0.8,显示出哈尔滨夏季大气颗粒物平均硫化程度也较高,但与北京相比,其硫化程度还是处于比较低的水平上^[19],”富 Fe”颗粒数量占颗粒总量的 5.3%,这类颗粒一般来源于地表土壤中铁的氧化物和菱铁矿.另外,还检测出“富 Mg”颗粒,它占总量的 2.2%,很可能来自地壳中的白云石.

图 3 是依据 4 个样品中矿物颗粒主要成分 Si、Al、Ca 元素的百分含量,所绘制的 Si-Al-Ca 三相图,从中可看出:4 个样品中,不同类型的颗粒,在不同的物相区域内的分布频率是基本相同的.这表明:4 个样品的矿物颗粒的来源和矿物物相组成原本是基

本是相同的,但是在大气运动过程中,样品 1、4 中的颗粒的矿物成分发生了变化,在一些矿物表面生长出石膏和其它盐类成分、甚至生成规则的和不规则的石膏颗粒,其原因只能是由于受到不同的环境条件作用,如湿度和污染物等,发生了大气二次化学反应的结果。

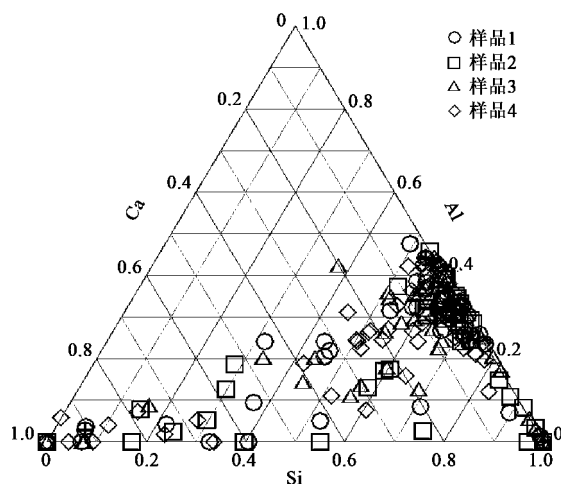


图 3 哈尔滨市夏季不同时段 Si-Al-Ca 三角相图
Fig. 3 Weight ratios of Si-Al-Ca of mineral particles phase diagram of triangle of different time in summer in Harbin

2.3 不同时段样品中矿物的硫化程度及差异性

图 1 和图 2 中的单颗粒能谱显示,样品 1、4 和样品 2、3 中颗粒的含 S 量有较大的差别。为了表达 S 与其他元素的混合度,将 Si + Al、Ca、S 三类矿物元素之间的质量百分比关系绘成 [Si + Al]-Ca-S 三角相图(图 4)。图 4 中,样品 2、3 中有 98.8% 的颗粒在 CaSO₄ 线和 [Si, Al]/Ca 线之间,它的 S/Ca 值约为 0.019 (85 个单颗粒,不包括不含 Ca 的颗粒),远小于 CaSO₄ 中 S/Ca 的值 0.8,表明样品 2、3 中矿物颗粒表面基本没有出现硫化现象;样品 1、4 中有 82.6% 的颗粒在 CaSO₄ 和 [Si, Al]/S 线之间, S/Ca 的值为 1.40 (57 个单颗粒,不包括不含 Ca 的颗粒),表明样品 1、4 中的颗粒物有普遍的硫化现象^[3]。如果以样品 2、3 的 S/Ca 值为背景值,样品 1、4 的 S/Ca 值是样品 2、3 的 73 倍,反映出在不同时段内采集的样品其硫化程度存在明显的差异。

2.4 不同样品中矿物颗粒物相组成在统计上的差异性

图 5(a) 和图 5(b) 分别是样品 2、3 和 1、4 的矿物组成。从中可看出样品 2、3 中碳酸盐矿物颗粒的比例(24%),明显高于样品 1、4 中碳酸盐矿物的比例(5.26%);而样品 2、3 中硫酸盐矿物颗粒的比例

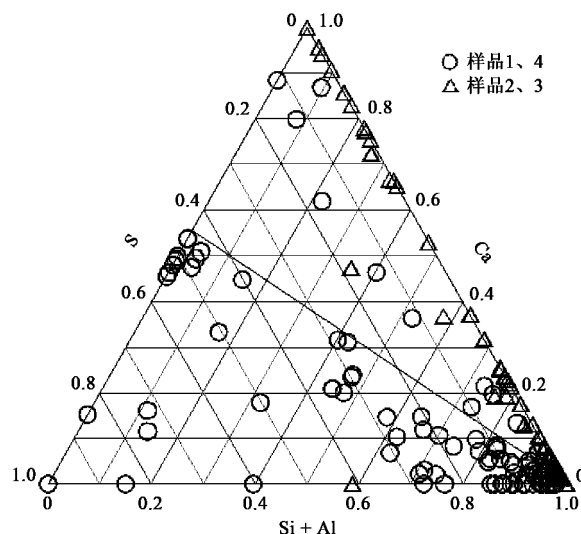


图 4 哈尔滨市夏季不同时段 [Si, Al]-Ca-S 三角相图
Fig. 4 Weight ratios of [Si, Al]-Ca-S of mineral particles phase diagram of triangle of different time in summer in Harbin

(3.10%) 明显低于样品 1、4 中硫酸盐的比例(33.33%)。另外,样品 1~4 中 228 个随机检测的矿物颗粒中,有 13 个颗粒为石膏颗粒或是具有明显的石膏物相特征颗粒、还有 24 个颗粒有较高的或明显的含 S 量,并且其中的 S 也是以 K、Na、Mg 等各种硫酸盐的形式存在。

3 矿物硫化现象的形成机制

3.1 湿润天气下颗粒物的硫化机制

以上结果显示,虽然样品 1~4 在来源方面的具有一致性,但样品 1、4 和样品 2、3 矿物颗粒的硫化程度却有很大差异。与这种差别最为相关的因素应是气象差异和空间中可能的 SO₂ 浓度的差异。4 个样品采样时的气温和风速差别不大,但样品 1、4 采集时的大气相对湿度是样品 2、3 的 2 倍。图 6 是 2009 年 8 月 6~7 日哈尔滨市正常天气下典型大气湿度日变化实测曲线。

从图 6 中可看出,哈尔滨市夏季正常天气下,大气湿度变化趋势是午夜和凌晨 > 早晨和傍晚 > 上午 > 中午 > 下午,其中凌晨最高(相对湿度 40% 左右)、其次为早晨和傍晚(相对湿度 30% 左右)、14:00~17:00 时湿度最低(相对湿度 10%~15% 之间),与样品 1~4 中的颗粒物硫化程度分布呈正相关,即大气颗粒物在早晚时段内硫化程度最高;11:00~17:00 时较低,11:00~13:00 时硫化程度较低,14:00~17:00 时硫化程度略有升高。与北京

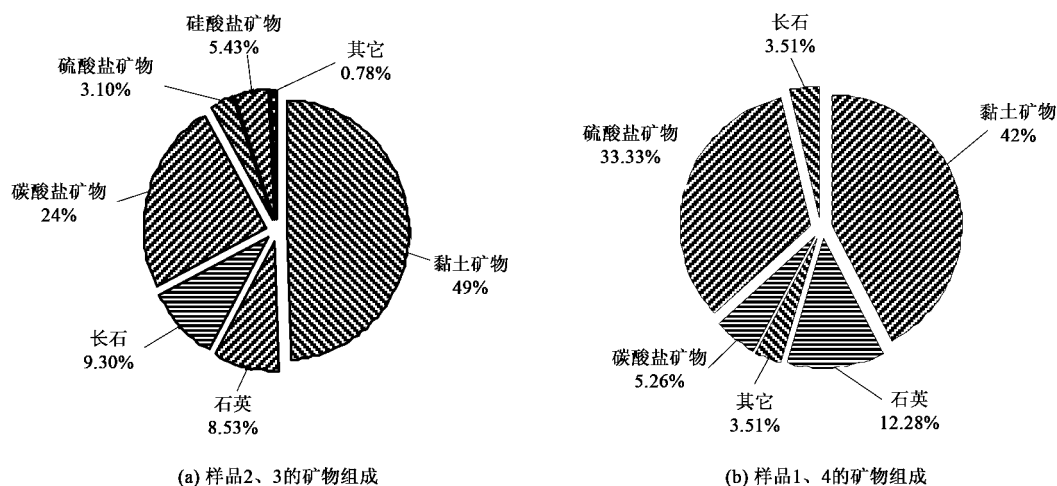


图 5 不同样品的矿物组成

Fig. 5 Mineral composition of the different samples

等华北地区城市相比,哈尔滨市大气平均相对湿度和峰值均较低,北京、天津市夏季大气平均相对湿度均保持在 60% 以上,高温闷热天气相对湿度达到 80% 甚至 90%^[20],根据中国矿业大学(北京)大气颗粒物课题组的监测结果,在夏季高温高湿天气下,日间 14:00 左右的大气相对湿度为 41% ~ 43% 左右。周福民等^[11]对北京大气气溶胶粒子研究表明,北京夏季正常天气下,大气中 SO_2 在 07:00 ~ 12:00 时段略高于其它时段,这与哈尔滨市夏季 SO_2 浓度一般早晚时段较其

它时段略高的分布特征有所不同;北京大气颗粒物中 SO_4^{2-} 在 08:00 ~ 12:00 时段较高,而在 13:00 ~ 17:00 时较低且变化不大,并在近地大气温度最高的 14:00 时出现峰谷,这与哈尔滨市大气颗粒物的硫化程度的分布基本相同,不同的是北京市大气颗粒物中 SO_4^{2-} 在 10:30 时前后到达高峰,而哈尔滨市是在早晚时段内出现峰值,且全天各时段中大气颗粒物中 SO_4^{2-} 浓度都比哈尔滨市高,这也与北京市大气平均湿度水平较哈尔滨市高有关。

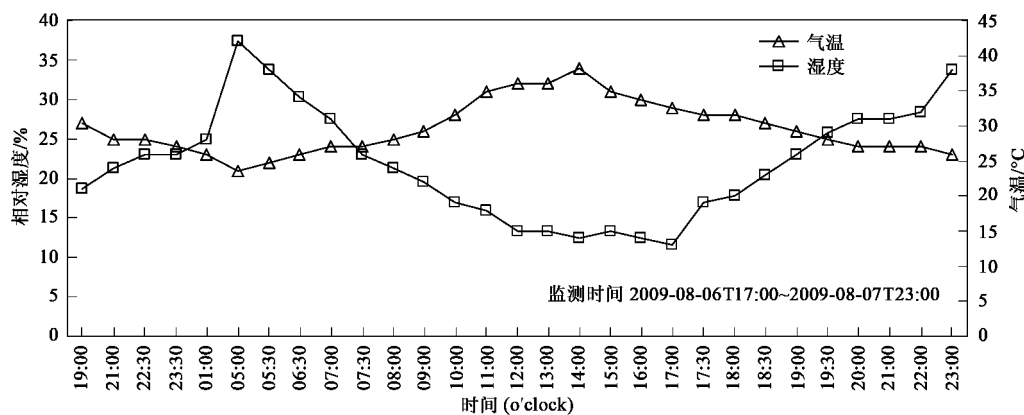


图 6 哈尔滨市正常天气下典型大气湿度日时变化实测曲线

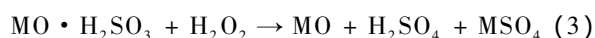
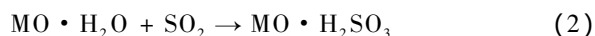
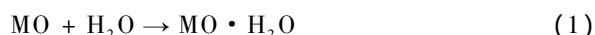
Fig. 6 Day time changes measured curve of typical atmospheric moisture under normal weather conditions in Harbin

综合上述分析,在影响哈尔滨市大气颗粒物的硫化程度的因素中,气湿的高低决定了大气颗粒物硫化程度的强弱。早晚时间段内,大气中水汽含量相对较高,大气颗粒物做为凝结核能使水汽结露凝结,湿润的矿物颗粒表面增加了对 SO_2 的吸收强度,形

成 H_2SO_3 ,然后再与空气中的 H_2O_2 反应生成 H_2SO_4 ,并进一步溶解颗粒表面的矿物成分形成硫酸盐。Minami 等^[21]研究日本山顶的雾水证实了这种反应过程。因而,哈尔滨大气颗粒物的硫酸盐化过程强烈地发生在早晚气湿相对较高的时间段内,而

不是气温较高、阳光充足、气湿较低的中午时段内。

空气中的 SO₂ 与颗粒表面接触,首先须通过颗粒表面外的水膜,这是一种 SO₂ 气液两相间的传质过程,可用双膜理论解释,笔者将这种颗粒物的硫化机制称之为吸收氧化成盐机制。SO₂ 吸收和氧化过程可用下列过程表示:



首先,含有金属氧化物或离子的矿物颗粒 M,表面吸湿形成液膜[式(1)],受气相和液相中 SO₂ 的浓差推动力作用,空气中的 SO₂ 透过气液相际面被吸收到液膜内[式(2)],空气中的 H₂O₂ 同时也被吸收到膜内,并氧化液膜内的 SO₂ 形成 H₂SO₄,H₂SO₄ 再与颗粒表面的金属氧化物 M 反应,并生成 MSO₄ [式(3)]完成硫化过程。

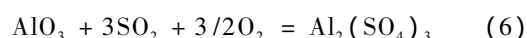
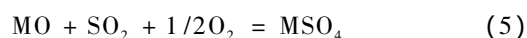
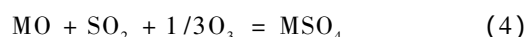
3.2 干燥天气下颗粒物的硫化机制

哈尔滨中午时段内大气二次化学反应虽不强烈,但 SEM/EDX 分析表明,也有少数的硫酸盐化颗粒,这可能是一种完全不同的硫酸盐化过程。Yu、谢国勇、江德恩等^[22-24]在研究铝基脱硫剂脱除烟气中 SO₂ 过程中,认为铝基(γ-Al₂O₃)具有较强的吸附性能,能够吸附烟气中的 SO₂ 与吸附在邻位的 O₂ 发生反应生成的 SO₃,SO₃ 再与催化剂 CuO、FeO、ZnO₂ 等再发生反应,形成相的硫酸盐,而且研究也表明,很多金属和过渡金属都具有一定的催化作用。Costa、董永彭、时宗波、吕森林等^[25-28]研究认为,大气颗粒物表面所携带的可利用金属能够催化氧化空气生成自由基并吸附在颗粒表面。之所以大气颗粒物具有这样的性能,主要原因可以归结为大气颗粒物中很多矿物颗粒(如黏土矿物)具有与铝基脱硫剂相类似的成分及吸附性能,其表面携带的金属具有较强的催化氧化能力。

因而可以推测,由于颗粒物表面吸附了空气中的自由基和 O₂,颗粒再吸附空气中 SO₂ 后,与邻位自由基发生反应生成硫酸盐,或在强烈光照下,在颗粒表面金属催化作用下生成硫酸盐,完成颗粒的硫化过程。

在颗粒吸附 SO₂、并在颗粒表面被邻位自由基 O₃ 等氧化或被催化氧化形成 SO₃ 过程中,颗粒表面对 SO₂ 的吸附过程是气固两相间的传质过程,可用气固相催化反应理论解释,作者将颗粒物的这种硫化机制称之为吸附催化氧化成盐机制。结合 Yu、董永彭、时宗波等^[22-26-27]的研究,作者认为颗粒物表面

金属 M(Na、Fe、Cu 等)氧化物对 SO₂ 吸附、氧化和催化氧化过程可用下列过程表示:

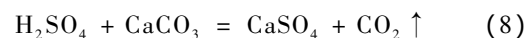


式(4)为颗粒物吸附 SO₂ 后直接与邻位自由基 O₃ 等发生氧化作用,完成硫酸盐化作用;式(5)、式(6)为催化氧化成盐过程。这 2 种过程在同一颗粒中均可能发生。

本研究中,对样品 2、3 随机检测的 126 个颗粒中,12 个颗粒中含有不同含量的 S,其中 8 个颗粒为黏土矿物,占含 S 颗粒总数的 67%,且 8 个黏土矿物中有 6 个为绿泥石,占含 S 黏土矿物颗粒总数的 75%;而对样品 1、4 随机检测的 102 个颗粒中,55 个颗粒中含有不同含量的 S,其中黏土矿物为 33 个,占含 S 颗粒总数的 50%,33 个黏土矿物中有 19 个为绿泥石,占含 S 黏土矿物颗粒总数的 58%。根据两类样品中含 S 黏土矿物、绿泥石的比例,可以推测出哈尔滨大气颗粒物发生硫化的颗粒物以黏土矿物居多,且以绿泥石矿物为主。这表明,黏土矿物较其它矿物具有更强的吸附和催化氧化能力。

3.3 规则石膏形成机制

形成规则石膏是比较明显的硫化现象。形成这种比较纯净的石膏,说明反应过程需要比较完全、矿物本身也要比较纯净,而且反应后,颗粒中没有其他酸根离子的残留。能够符合这种要求的,笔者认为只能是碳酸盐矿物。如果在有水汽的情况,作者认为比较纯净的碳酸钙矿物吸附了 SO₃ 或酸雾滴后,就会发生以下反应:



式(8)中,碳酸钙中碳酸根在反应过程中以 CO₂ 的形式气化掉,而且在气化过程中可能会使碳酸钙产生孔隙,使整个颗粒的酸化反应完全、并达到匀质化和生成石膏晶体。

在 SEM/EDS 分析中,样品 1、4 中发现方解石 5 个(还有 1 个是白云石),占该样品颗粒数的 9%;而在基本没有硫化的样品 3、4 中发现方解石 26 个(还有 2 个白云石),占该样品的 21%。根据 2.2 中对两组样品的同源性分析,样品 1、4 在未发生硫化前,其方解石所占的比例也应接近样品 3、4 中方解石所占的比例。所以推断,样品中所出现的规则石膏颗粒,基本上为纯净的碳酸钙颗粒经硫化反应后生成的,

且最有可能是由方解石生成的。Mori 等^[29]在实验室中模拟硫酸氨和方解石反应、并生了成针状石膏, Yoshio 等^[1]的研究也认为石膏晶质是由方解石与 SO_3 发生反应生成的, 表明了方解石生成规则石膏机制具有合理性。

4 结论

(1) 哈尔滨市夏季正常天气下, 大气颗粒物中的硫酸盐矿物和规则的石膏是大气二次化学反应的结果。

(2) 在一定的 SO_2 浓度下, 大气颗粒物的硫化现象与大气湿度有直接关系, 气湿越大, 颗粒物的硫化现象越明显。

(3) 在湿润环境下, 大气颗粒物的硫化现象比较普遍, 但以黏土矿物发生硫酸盐化的几率最为高, 且黏土矿物中绿泥石最易发生硫酸盐化, 成盐机制主要为吸收氧化机制; 在干燥环境中, 成盐机制主要为吸附催化氧化机制。

(4) 大气二次化学反应生成的规则石膏, 是由方解石与 SO_3 发生反应生成的。

参考文献:

- [1] Yoshio T, Takuro M, Sadayo Y, *et al.* Observation of transformation of calcite to gypsum in mineral aerosols by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) [J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**: 6535-6541.
- [2] Vogta R, Kirchner U, Scheera V, *et al.* Identification of diesel exhaust particles at an Autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry [J]. *Aerosol Sci*, 2003, **34**: 319-337.
- [3] 吕森林, 邵龙义, 吴明红, 等. 北京城区可吸入颗粒物 (PM_{10}) 的矿物学研究 [J]. *中国环境科学* 2005, **25**(2): 129-132.
- [4] Hodzica A, Bessagnet B, Vautarda R. A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 4158-4171.
- [5] Sinya S, Manabu S, Tsutomu T, *et al.* Spatial distribution and source identification of wet deposition at remote EANET sites in Japan [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 9386-9396.
- [6] Horng C L, Cheng M T. Distribution of $\text{PM}_{2.5}$ acidic and basic gases near highway in central Taiwan [J]. *Atmos Res*, 2008, **88**: 1-12.
- [7] Firoz K, Yuichiro S, Koichiro H, *et al.* Characterization of $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{2.5-4.0}$ and PM_{10} in ambient air Yokohama, Japan [J]. *Atmos Res*, 2010, **96**: 159-172.
- [8] Holmes N S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 2183-2201.
- [9] Hsiao-Wendy W L, Mo Z Y, Fang M, *et al.* Cytotoxicity of $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{2.5-4.0}$ ambient air pollutants assessed by the MTT and the Comet assays [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 9427-9434.
- [10] Gilli G, Traversi D, Rovere R, *et al.* Chemical characteristics and mutagenic activity of PM_{10} in Torino, a Northern Italian City [J]. *Sci Total Environ* 2007, **385**: 97-107.
- [11] 周福民, 邵可声, 胡敏, 等. 北京大气气溶胶部分无机组分及相关气体的浓度变化 [J]. *环境科学* 2002, **23**(1): 11-15.
- [12] 汪安璞, 杨淑兰, 沙因, 等. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征 [J]. *环境化学*, 1996, **15**(6): 487-495.
- [13] Davis B L, Guo J. Airborne particulate study in five cities of China [J]. *Atmos Environ* 2000, **34**(17): 2703-2711.
- [14] 吕森林, 邵龙义. 北京市可吸入颗粒物 (PM_{10}) 中单颗粒的矿物组成特征 [J]. *岩石矿物学杂志* 2003, **22**(4): 422-424.
- [15] Marie C, Karine D, Pascal F, *et al.* Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment [J]. *Atmos Environ* 2007, **41**: 2820-2830.
- [16] 董树屏, 刘涛, 孙大勇, 等. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类 [J]. *岩矿测试* 2001, **20**(30): 202-207.
- [17] Okada K, Kai K. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**: 6927-6935.
- [18] Okada K, Qin Y, Kai K. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China [J]. *Atmos Res*, 2005, **73**: 45-67.
- [19] 李卫军, 邵龙义, 时宗波, 等. 城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征 [J]. *环境科学* 2008, **29**(1): 253-258.
- [20] 高守亭, 周玉淑, 雷霞, 等. 北京城市夏季高温高湿天气过程分析及动力识别 [J]. *中国科学(D 辑)地球科学* 2005, **35**(增刊): 107-114.
- [21] Minami Y, Ishizaka Y. Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**(19): 3363-3376.
- [22] Yu Q C, Zhang S C, Wang X D, *et al.* Sulfation behavior of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbent for the removal of SO_2 from flue gas [J]. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, **15**(4): 500-505.
- [23] 谢国勇, 刘振宇, 刘有智, 等. $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱除烟气中 SO_2 的研究 [J]. *燃料化学学报* 2003, **31**(5): 385-388.
- [24] 江德恩, 赵璧英, 谢有畅, 等. H_2S 、 SO_2 的吸附(干法)脱除研究进展 [J]. *化学通报*, 2000, (2): 25-31.
- [25] Costa D L, Dreher K L. Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models [J]. *Environ Health Perspect*, 1997, **105**(55): 1053-1060.
- [26] 董永彭, 倪新伯, 张元勋, 等. 气溶胶自由基毒理学机制的研究 [J]. *环境科学学报* 2001, **21**(6): 654-659.
- [27] 时宗波, 邵龙义, Jones T P, 等. 城市大气可吸入颗粒物对质粒 DNA 的氧化性损伤 [J]. *科学通报* 2004, **49**(7): 673-678.
- [28] 吕森林, 陈小慧, 吴明红, 等. 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的物理化学特征及其生物活性研究 [J]. *环境科学* 2007, **28**(3): 472-477.
- [29] Mori I, Nishikawa M, Iwasaka Y, *et al.* Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere [J]. *Sci Total Environ*, 1998, **224**: 87-91.