

运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州 大气矿尘污染

李梅¹, 李磊¹, 黄正旭¹, 董俊国¹, 傅忠^{1,2}, 周振¹

1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444

2. 广州禾信分析仪器有限公司, 广东 广州 510530

摘要: 自主研发的单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪 (Single Particle Aerosol Mass Spectrometer, SPAMS) 采用空气动力学透镜、双激光测径系统以及双极飞行时间质量分析器, 并用其对广州市大气细颗粒物进行在线分析, 实现了矿尘颗粒物的空气动力学直径和化学组成的同时检测。在连续 4 d 的采样中, 共采集到 249 057 个粒径在 0.2 ~ 1.2 μm 且同时含有正负质谱信息的颗粒物, 其中矿尘颗粒物占 7.9%。结果表明: 矿尘颗粒物的正离子成分以 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Fe^{2+} 和 Na^+ 为主, 同时还含有 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 V^{5+} 、 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 等; 负离子成分以 NO_3^- 和 NO_2^- 为主, 另外还含有 HSO_4^- 、 SiO_3^- 和 PO_3^- 等。在广州市大气细颗粒物中, 矿尘贡献不如含碳颗粒物和生物质燃烧颗粒物, 且在矿尘颗粒物中贡献较大的几类 (如含钙、含铁、含钠钾颗粒物等) 大多是老化的成分。

关键词: 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪; 广州; 粒径和化学组成; 矿尘颗粒物; 老化

中图分类号: X513 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2011)06-0632-05

Preliminary Study of Mineral Dust Particle Pollution Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) in Guangzhou

LI Mei¹, LI Lei¹, HUANG Zheng-xu¹, DONG Jun-guo¹, FU Zhong^{1,2}, ZHOU Zhen¹

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

2. Guangzhou Hexin Analytical Instrument Company Limited, Guangzhou 510530, China

Abstract: An independent R&D single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS), which is mainly composed of an aerodynamic lens, a two-laser beam system and a bipolar time-of-flight mass analyzer, was used for on-line analysis of fine particles in Guangzhou, China. The aerodynamic diameter and chemical composition of the mineral dust aerosol particles were measured simultaneously by the SPAMS. During four days of consecutive days sampling, 249 057 particles with diameter between 0.2–1.2 μm in both the positive and negative spectra were detected, in which mineral dust particles accounted for 7.9%. The results showed that for these mineral dust particles, the positive composition ions were mainly Ca^{2+} , K^+ , Fe^{2+} and Na^+ , and that Li^+ , Mg^{2+} , V^{5+} , Ba^{2+} and Ti^{4+} also sometimes appeared. The negative composition ions were mainly NO_3^- and NO_2^- , as well as HSO_4^- , SiO_3^- , PO_3^- and others. At the same time, it was observed that the contributions of carbonaceous particles and particles from biomass burning were larger than the contribution from mineral dust particles for fine particles in Guangzhou, and most of mineral dust particles (such as Ca-rich, Fe-rich, NaK-rich) were aged ingredients.

Key words: single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS); Guangzhou; size and chemical compositions; mineral dust particles; aging

矿尘颗粒物是大气颗粒物的重要组分, 其在

全球范围内其贡献仅次于海盐颗粒物^[1], 并可经长程传输影响很多区域^[2-4], 在长程传输过程中会发生异相反应^[5-7]。矿尘颗粒物对大气和环境的影响是多方位的, 如矿尘颗粒物能阻挡太阳辐射进入地球表面, 即“阳伞效应”; 还可以作为云凝结核影响云的形成、辐射特性和降水, 产生间接的气

收稿日期: 2011-01-09 修订日期: 2011-02-22
基金项目: 上海大学创新基金项目 (A.10-0111-09-010); 上海重点学科项目 (S30109)
作者简介: 李梅 (1980-) 女, 山东潍坊人, 助理研究员, 博士, 主要从事大气气溶胶研究, meili@shu.edu.cn.

候效应,又被称为“冰核效应”。广州作为珠江三角洲地区的中心城市,改革开放以来,城市化和工业化不断发展,大气空气质量和能见度日益恶化^[8-14],灰霾天气频频出现,给人体健康和工农业生产带来极大危害^[15-22]。利用单颗粒气溶胶质谱技术研究了广州细颗粒物中的矿尘颗粒物的化学组成和粒径分布,以期进一步分析广州矿尘颗粒物污染的来源和演变过程。

1 试验

1.1 仪器

单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(广州禾信分析仪器有限公司)与国际上流行的气溶胶质谱仪原理一致^[23-24]:采用空气动力学透镜聚焦进样,通过双激光测径系统以及双极飞行时间质量分析器可实现对气溶胶颗粒空气动力学直径和化学组成的同时检测。试验中电离激光器的能量为0.5~0.6 mJ,产生的能量密度约为 10^8 W/cm²。采用聚苯乙烯(PSL)小球进行粒径校正,用金属标准液进行质谱校正。

1.2 样品采集

采样点设置在中国科学院广州地球化学研究所有机楼的实验室中,可基本代表广州市内工商业、居住和交通稠密的混合监测区域。采样口距地面约10 m高,大气气溶胶通过直径约为1 cm的铜管运输到单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(SPAMS)。

采样时间为2010年5月17—20日,连续24 h采样,期间会因仪器校准和保养有短时不连续状态。

1.3 数据处理

采集数据使用YAADA(Version2.1版本,运行在Matlab平台上,专门用来分析单颗粒质谱数据的软件包, <http://www.yaada.org>)进行分析。YAADA核心是使用ART-2a法则,该法则运行的3个主要参数分别是警戒因子、学习率和迭代次数,在该研究中分别取0.05、0.7和20^[25]。

2 结果与讨论

采样过程中SPAMS共检测到1 622 301个粒径在0.2~1.2 μm的颗粒物,其中含有谱图信息的颗粒物共有376 675个,总打击率为27.0%,同时含有正负谱图的颗粒物为249 057个。文中只分

析同时含有粒径信息和正负谱图的颗粒物,这些颗粒物中矿尘颗粒物有19 675个,占7.9%。

2.1 粒径分布

由图1可知,同时含有粒径和正负谱图的颗粒物的粒径范围为0.2~1.2 μm,峰值在0.5 μm左右,矿尘颗粒物的粒径范围为0.3~1.2 μm,峰值在0.6 μm左右。

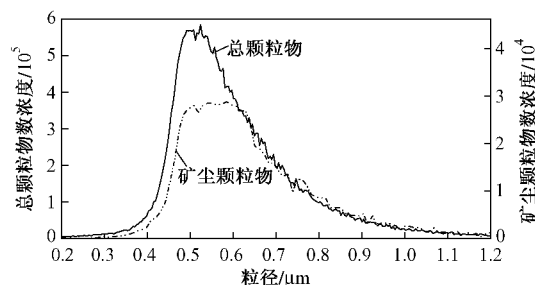


图1 SPAMS检测到的颗粒物和

矿尘颗粒物的粒径分布

Fig. 1 Size distribution of mineral dust and total particles detected by SPAMS

2.2 矿尘颗粒物分类

利用ART-2a将矿尘颗粒物分为58类,根据质谱离子特征合并为7类,占总矿尘颗粒物的91.69%,这7类矿尘颗粒物数所占比例如图2所示。由图2可知,含Ca颗粒物占7类矿尘颗粒物的50.78%。

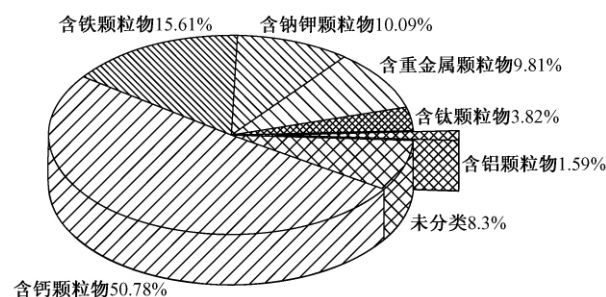


图2 各类矿尘颗粒物所占比例

Fig. 2 Relative fraction of several clusters of dust mineral aerosol

2.3 谱图解析

图3为矿尘颗粒物中所占比例居前5位的质谱图。由图3可知,在正谱图中主要有 Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , V^+ , VO^+ , Ti^+ , TiO^+ , Cr^+ , CaO^+

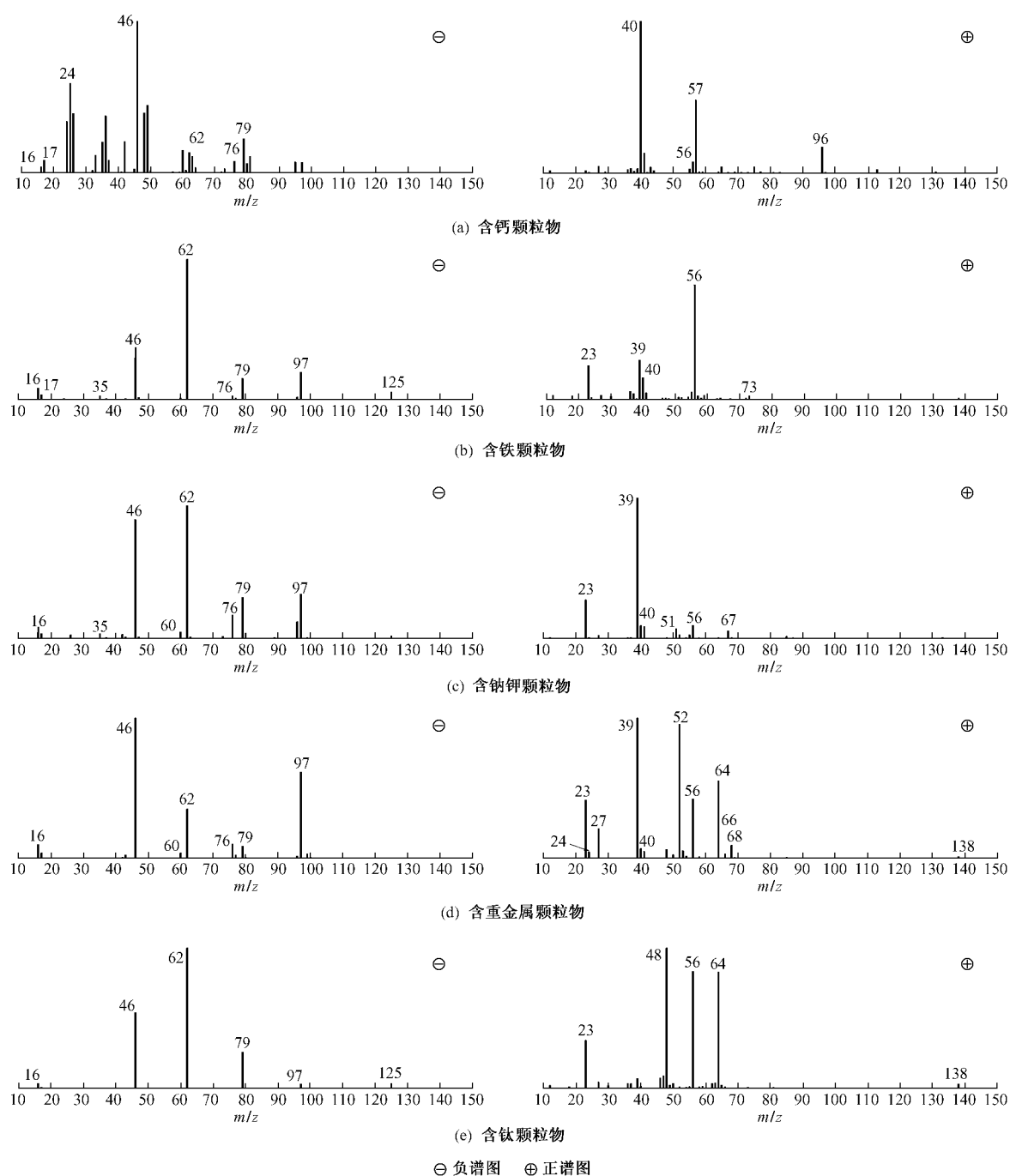


图3 5类矿尘颗粒物的平均质谱图

Fig.3 Positive and negative ion average mass spectra for five clusters of dust mineral aerosol

或 Fe^{2+} 等,负谱图中普遍出现很强的硝酸盐信号。 Al 、 Fe 、 Na 、 Cr 、 V 、 Co 和 Ti 等元素主要来自于地壳源, Na 和 K 元素还有可能来自于海洋源和燃烧源。含 Ca 颗粒物的典型正谱图中 Ca^+ 的信号非常强,其次还含有 CaO^+ 、 CaOH^+ 和 Ca_2O^+ 的信号;而

其负谱图中含有较弱的磷酸盐 (PO_3^{3-}) 以及 O^{2-} 和 OH^- 的信号,硝酸盐 (NO_2^- 和 NO_3^-) 的信号则非常强。 Ca 元素是碳酸钙和硫酸钙的指示元素,在含 Ca 颗粒物的质谱图中极强的硝酸盐信号说明该类颗粒物可能在大气中发生了非均相反应。

在含Fe的矿尘颗粒物正谱图中,除了有很强的 Fe^{2+} 信号峰外,还有 Na^+ 、 K^+ 和 FeOH^+ ,而负离子除有很强的硝酸盐(NO_2^- 、 NO_3^- 、 $\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$)信号外,还有 Cl^- 、 PO_3^{3-} 和 HSO_4^- 的信号.含钠钾矿尘与含重金属的质谱图相比,负离子基本相同,但正谱图中 Na^+ 和 K^+ 的信号强度远高于 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} ,且还含有 V^+ 的信号.含重金属和含钛的颗粒物中的质谱图中都有 Ba^{2+} 的信号.含钛颗粒物的正谱图中主要以 Na^+ 、 Ti^+ 、 Fe^{2+} 和 TiO^+ 为主,而含重金属颗粒物的正谱图中除含有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 外,还含有 Cr^+ 、 VO^+ 、 CaO^+ 或 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等多种重金属离子的信号.除硝酸盐外,广州矿尘颗粒物大部分含有很强的磷酸盐信号($m/z = -63, -79$).尽管在非矿尘区域内,生物气溶胶和燃烧源的贡献更重要^[5],但在全球范围内,矿尘颗粒物是大气中P的最主要来源.另外,负谱图中普遍出现很强硝酸盐信号,反映了广州矿尘颗粒物的老化和混合程度.

3 结论

a. 在连续4 d的采样中,共采集到249 057个粒径在 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 且同时含有正负质谱图的颗粒物,其中矿尘颗粒物占到7.9%.

b. 广州市矿尘颗粒物对大气细颗粒物的贡献不如含碳颗粒物和生物质燃烧颗粒物.

c. 广州市矿尘颗粒物中,含Ca颗粒物占总矿尘颗粒物的50.78%,负谱图中硝酸盐的信号很强,反映了广州地区矿尘颗粒物的老化程度.

致谢:感谢复旦大学环境科学与工程系的杨新教授及研究组成员在数据处理方面的指导.

参考文献(References):

[1] PROSPERO J M, CHARLSON R J, MOHNEN V, *et al.* The atmospheric aerosol system: an overview [J]. *Reviews of Geophysics*, 1983, 21(7): 1607–1629.

[2] USHER C R, MICHEL A E, GRASSIAN V H. Reactions on mineral dust [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4883–4940.

[3] DUCE R A, UNNI C K, RAY B J, *et al.* Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the Tropical North Pacific: temporal variability [J]. *Sci*, 1980, 209: 1522–1524.

[4] GATZ D F, PROSPERO J M. A large silicon-aluminum aerosol plume in Central Illinois: North African desert dust? [J].

Atmos Environ, 1996, 30(22): 3789–3799.

[5] MAHOWALD N, JICKELS T D, BAKER A R, *et al.* Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2008, 22(4): GB4026, doi: 10.1029/2008GB003240.

[6] SULLIVAN R C, GUAZZOTTI S A, SODEMAN D A, *et al.* Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7(5): 1213–1236.

[7] SULLIVAN R C, PRATHER K A. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in asian aerosol outflow [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(23): 8062–8069.

[8] 张剑鸣, 陶俊, 张仁健, 等. 2008年1月广州大气污染特征及能见度观测研究 [J]. *环境科学研究*, 2008, 21(6): 161–165.

[9] 沈家芬, 冯建军, 谢利, 等. 广州市大气能见度的特征及其影响因子分析 [J]. *生态环境*, 2007, 16(4): 1199–1204.

[10] 李桂英, 唐小玲, 毕新慧, 等. 广州市不同粒径大气颗粒物有机提取物的致突变性研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 319–323.

[11] DU FOUR V A, VAN LAREBEKE N, JANSSEN C R. Genotoxic and mutagenic activity of environmental air samples in Flanders, Belgium [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2004, 558(1/2): 155–167.

[12] BI X, SHENG G, PENG P A, *et al.* Distribution of particulate- and vapor-phase *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China [J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(2): 289–298.

[13] 陈欢欢, 吴兑, 谭浩波, 等. 珠江三角洲2001—2008年灰霾天气过程特征分析 [J]. *热带气象学报*, 2010, 26(2): 147–155.

[14] WU D, TIE X, LI C, *et al.* An extremely low visibility event over the Guangzhou region: a case study [J]. *Atmos Environ*, 2005, 39(35): 6568–6577.

[15] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧, 等. 广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度 [J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 322–326.

[16] 范绍佳, 王安宇, 樊琦, 等. 珠江三角洲大气边界层概念模型的建立及其应用 [J]. *热带气象学报*, 2005, 21(3): 286–292.

[17] 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. Effect of atmospheric haze on the Pearl the deterioration of visibility over river delta [J]. *气象学报: 英文版*, 2007, 21(2): 215–223.

[18] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 广州市空气颗粒物中烃类物质的粒径分布 [J]. *地球化学*, 2005, 34(5): 508–514.

[19] 段菁春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布 [J]. *中国环境科学*, 2006, 26(1): 6–10.

- [20] 白志鹏,蔡斌彬,董海燕,等. 灰霾的健康效应[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3):198-201.
- [21] 谭吉华,赵金平,段菁春,等. 广州典型灰霾期有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3):105-108.
- [22] 赵利容,王新明,封少龙,等. 广州市冬季城区街道行人 VOCs, PM₁₀ 和 CO 暴露水平[J]. 环境科学研究, 2003, 16(5):18-20.
- [23] GARD E, MAYER J E, MORRICAL B D, *et al.* Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: design and performance of a portable ATOFMS[J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(20):4083-4091.
- [24] PRATHER K A, NORDMEYER T, SALT K. Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(9):1403-1407.
- [25] SONG X H, HOPKE P K, FERGENSON D P, *et al.* Classification of single particles analyzed by ATOFMS using an artificial neural Network, ART-2A[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71:860-865.

(责任编辑:孙彩萍)