氣候與環境研究
Climatic and Environmental Research

基于EPAS技术的日照市大气单颗粒物理化学特性及来源研究

姚维杰 谢付莹 王大玮 田雨 刘航 刘晓咏 张宇婷 雷山东 孙业乐 吴林 潘小乐 王自发

Physical and Chemical Characteristics and Source of Atmospheric Single Particulate Matter in Rizhao City Based on EPAS Technology

YAO Weijie XIE Fuying WANG Dawei TIAN Yu LIU Hang LIU Xiaoyong ZHANG Yuting LEI Shandong SUN Yele WU Lin PAN Xiaole WANG Zifa

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2021.20156

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

曹妃甸工业区空气污染来源及其对周边地区污染贡献的数值模拟研究

Modeling Study of PM2.5 Source Apportionment over the Caofeidian Industrial Zone and Surrounding Areas

气候与环境研究. 2019, 24(4): 469 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2018.18022

邢台沙河市冬季大气污染特征与潜在源区分析

Analyses of Air Pollution Characteristics and Potential Sources in Shahe City, Xingtai during the Winter

气候与环境研究. 2019, 24(3): 313 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2018.18125

秦皇岛2019年冬季重污染过程PM2.5来源数值模拟

Source Apportionment of PM2.5 during a Heavy Pollution Episode in Qinhuangdao in Winter 2019 Using a Chemical Transport Model

气候与环境研究. 2021, 26(5): 471 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2020.19156

不同人为源排放清单对大气污染物浓度数值模拟的影响：以浙江省为例

Effects of Different Anthropogenic Emission Inventories on Simulated Air Pollutants Concentrations: A Case Study in Zhejiang Province

气候与环境研究. 2017, 22(5): 519 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2017.16112

基于腔减相移光谱技术测量大气气溶胶消光系数的应用研究

An Application Study on Measurement of Atmospheric Aerosol Extinction Coefficient Based on Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy Technique

气候与环境研究. 2017, 22(1): 108 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2016.16084

一种基于集合最优插值的排放源快速反演方法

A Fast Emission Inversion Scheme Based on Ensemble Optimal Interpolation

气候与环境研究. 2021, 26(2): 191 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9585.2020.20043

关注微信公众号，获得更多资讯信息

姚维杰, 谢付莹, 王大玮, 等. 2021. 基于 EPAS 技术的日照市大气单颗粒物理化学特性及来源研究 [J]. 气候与环境研究, 26(6): 608−620. YAO Weijie, XIE Fuying, WANG Dawei, et al. 2021. Physical and Chemical Characteristics and Source of Atmospheric Single Particulate Matter in Rizhao City Based on EPAS Technology [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 26 (6): 608−620. doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2021.20156

基于 EPAS 技术的日照市大气单颗粒物理化学特性及来源研究

姚维杰 [1,2] 谢付莹 [1] 王大玮 [1] 田雨 [1,2] 刘航 [1,2] 刘晓咏 [1,2,3]
张宇婷 [1,2] 雷山东 [1,2] 孙业乐 [1,2,3] 吴林 [1] 潘小乐 [1] 王自发 [1,2,3]

1 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理与大气化学国家重点实验室，北京 100029
2 中国科学院大学地球与行星科学学院，北京 100049
3 中国科学院城市环境研究所区域大气环境研究卓越创新中心，福建厦门 361021

摘 要 城市地区大气气溶胶颗粒的物理化学特性复杂，理清单颗粒精细的化学成分和混合状态对于大气污染溯源和精细治理具有重要意义。本研究利用被动式气溶胶采样器分别在山东省日照市城区和钢铁园区两个区域进行了定点采样，并利用智能扫描电镜环境颗粒物分析系统（IntelliSEM EPAS）对采集的大气单颗粒物样品进行分析。结果表明，日照市大气颗粒物主要由不规则碳质颗粒（C-rich）、含硫颗粒（Ca-S、Na-S-Ca）与矿物颗粒组成。其中，城区样品中 C-rich 颗粒数量贡献为 53.5%，是钢铁园区样品的 2.5 倍，大于 1 μm 的颗粒物数量为 9.0%，是钢铁园区样品的 1.7 倍，城区居民活动和工业过程是城市中大气颗粒物特别是二次细颗粒的主要来源。钢铁园区样品中含硫颗粒物数量贡献为 72.9%，含硫颗粒物质量贡献为 30.9%，富铁颗粒物质量贡献为 5.3%，分别是城区样品的 1.8 倍、3.6 倍和 2.9 倍，表明钢铁园区大气颗粒物的主要来源包括钢铁企业排放的一次污染物及其转化生成的二次细颗粒物。

关键词 大气单颗粒 颗粒形貌 数量贡献 质量贡献 工业排放源
文章编号 1006-9585(2021)06-0608-13 **中图分类号** X513 **文献标识码** A
doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2021.20156

Physical and Chemical Characteristics and Source of Atmospheric Single Particulate Matter in Rizhao City Based on EPAS Technology

YAO Weijie[1,2], XIE Fuying[1], WANG Dawei[1], TIAN Yu[1,2], LIU Hang[1,2], LIU Xiaoyong[1,2,3], ZHANG Yuting[1,2], LEI Shandong[1,2], SUN Yele[1,2,3], WU Lin[1], PAN Xiaole[1], and WANG Zifa[1,2,3]

1 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry*, *Institute of Atmospheric Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100029
2 *College of Earth and Planetary Sciences*, *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049
3 *Center of Excellence and Innovation for Regional Atmospheric Environment Research*, *Institute of Urban Environment*, *Chinese Academy of Sciences*, *Xiamen*, *Fujian Province* 361021

Abstract The physical and chemical characteristics of atmospheric aerosol particles in urban areas are complex. It is of

收稿日期 2020-12-18；**网络预出版日期** 2021-09-14
作者简介 姚维杰，男，1994 年出生，博士研究生，主要从事大气环境方向研究。E-mail: yaoweijie@mail.iap.ac.cn
通讯作者 潘小乐，E-mail: panxiaole@mail.iap.ac.cn
资助项目 国家自然科学基金面上项目 41877314
Funded by National Natural Science Foundation of China (Grant 41877314)

great significance to clarify the fine chemical composition and mixing state of a single particle for air pollution traceability and fine control. This study used passive aerosol samplers to collect samples in the urban area and steel park of Rizhao, Shandong Province. The collected samples were analyzed using an intelligent scanning electron microscope environmental particle analysis system (IntelliSEM EPAS). The results show that atmospheric particulates in Rizhao City mainly comprise irregular carbonaceous particles (C-rich), sulfur-containing particles (Ca-S, Na-S-Ca), and mineral particles. Among them, the contribution of C-rich particles in urban samples is 53.5%, which is 2.5 times higher than that in steel park samples. In addition, the number of particles >1 μm is 9.0%, which is 1.7 times that of the samples from the steel park. Urban residents' activities and industrial processes are the main sources of atmospheric particulate matter, especially secondary fine particles. The quantity contribution of sulfur-containing particles in the samples from the steel park is 72.9%, the quality contribution of sulfur-containing particles is 30.9%, and the quality contribution of iron-rich particles is 5.3%, which are 1.8 times, 3.6 times, and 2.9 times higher than those of urban samples, respectively, indicating that the main sources of atmospheric particles in the steel park include primary pollutants discharged by iron and steel enterprises and secondary fine particles generated through them.

Keywords Atmospheric individual particle, Particle morphology, Quantitative contribution, Quality contribution, Industrial emission sources

1 引言

近年来我国大气污染防治取得十足进展，但区域复合型污染问题逐渐凸显，其典型特征是 PM2.5 与臭氧污染协同控制、二次颗粒物生成加剧（柴发合, 2020）。对单个颗粒物进行表征，可以有效识别颗粒物来源，确定排放源的种类和贡献，对获得最优的大气污染控制措施意义重大。

颗粒物表征最常用的分析仪器是扫描电子显微镜、透射电子显微镜和气溶胶飞行时间质谱等（Gomez and Austin, 1998; Matassoni et al., 2011; Li et al., 2016; Liu et al., 2019; Karaca et al., 2019）。Ault et al.（2012）通过扫描电镜—能谱分析对克利夫兰地区含铁颗粒物进行被动采样分析，发现含铁颗粒物主要有粉煤灰、矿尘颗粒、NaCl 颗粒和 Ca-S 颗粒几种类型，来自人为源的粉煤灰颗粒质量浓度在市中心最高，并且其变化规律与当地钢铁产量的年际变化保持一致；Li et al.（2020）通过透射电子显微镜，以磷作为标志物，首次对中国北方森林空气中的单体生物气溶胶进行表征；Huang et al.（2013）利用气溶胶飞行时间质谱仪等仪器对上海市大气气溶胶的化学性质和光学特性进行研究，发现气溶胶的消光系数主要取决于其混合状态。通过不同的技术手段，我们对单颗粒物的形态组成、混合状态、吸湿特性以及光学特性等理化特征的了解不断加深，然而 81% 以上的二次颗粒物直径在 0.1～2 μm（Li and Shao, 2009），对于单个颗粒物完整信息的获取仍是一个具有挑战性的问题。

上述分析方法中，扫描电镜—能谱分析（SEM-EDS）是对单颗粒物进行分析的一种经典方法（董树屏等, 2006），其基本原理是在扫描电镜下，通过 X 射线对颗粒物实现个体“分离”，以表征单个颗粒的化学成分、形貌特征和粒径分布（Ault et al., 2012; 刘浪等, 2016）。环境颗粒物分析系统（EPAS）是一种基于 SEM-EDS 的智能分析系统，其基本原理是根据背散射图像中灰度的差异，对金属、矿物、碳质等类别进行区分，根据颗粒物轮廓的投影面积得到其等效直径，对颗粒物的图像信息同步采集并储存。利用 X 射线能谱确定每个颗粒物的元素组成和相对浓度，以此计算出单个颗粒物的密度和质量。对所测颗粒物的上述信息进行统计分析，最终得到样品中不同类别颗粒物的特征信息。

因此，本研究基于 EPAS 技术，拟对日照市城区和钢铁园区两个区域典型大气颗粒物的特征信息进行分析对比，确定当地颗粒物排放源种类及贡献，重点关注了工业过程对大气颗粒物构成的影响，为区域大气污染防治决策的制定提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 研究区域

日照市位于（35°04′N～36°04′N，118°25′E～119°39′E），地处山东半岛东南部，东临黄海。日照港是全国第七大沿海港口，对金属矿石、石油制品、煤炭、木材、钢铁、粮食的吞吐量均超过千万吨。随着“工业强市”战略的不断推进，该市钢铁、

玻璃、粮油、造纸和水泥等行业近年也保持良好的发展态势（山东省人民政府, 2018）。然而工业生产过程以及港口贸易势必会对大气颗粒物组分产生影响，此研究对协调区域经济发展与大气污染控制的关系具有重要意义。

2.2 样品采集

图 1 为两个样品采样点位信息，采样点 A 的样品来自日照市东港区海曲中路海曲公园内，国控站点监测站附近。海曲公园位于日照市老城区中心，其周边大多为居民区与学校，西南侧有一土产品市场，采样点受居民活动和交通影响较大，作为日照市城区代表点位。采样点 B 的样品来自日照市岚山区轿顶山路生态环境局岚山分局楼顶，省控站点岚山环保局附近。岚山区拥有多家大型钢铁集团以及货运港口，采样点作为钢铁园区代表点位。

采用 UNC（University of North Carolina）型被动颗粒物采样器进行样品采集，这种采样器主要通过重力沉降的被动采样方式收集颗粒物（Ott and Peters, 2008）。采样时将采样器固定在防护舱中，通过“L”型托架将防护舱水平固定在合适的采样点位上，采样相对高度均为 2 m，选取的采样点位要求四周开阔无遮挡，排除直接或潜在排放源的影响，使其与相应站点的大气颗粒物组成保持一致。

采样时在每个采样点位放置一个采样器，每个采样器得到一组样品，将 A、B 采样点所得样品分别命名为样品 a、b。a 样品的采样时间段为 2020 年 7 月 21～27 日，b 样品的采样时间段为 2020 年 7 月 17～27 日，采样时长分别为 7 d 和 10 d，采样方式为连续采样。由于 7 月 17～19 日日照市出现强降水过程，不利于颗粒物的干沉降，所以延长了样品 b 的采集时间。对采集好的样品编号保存，以备分析。

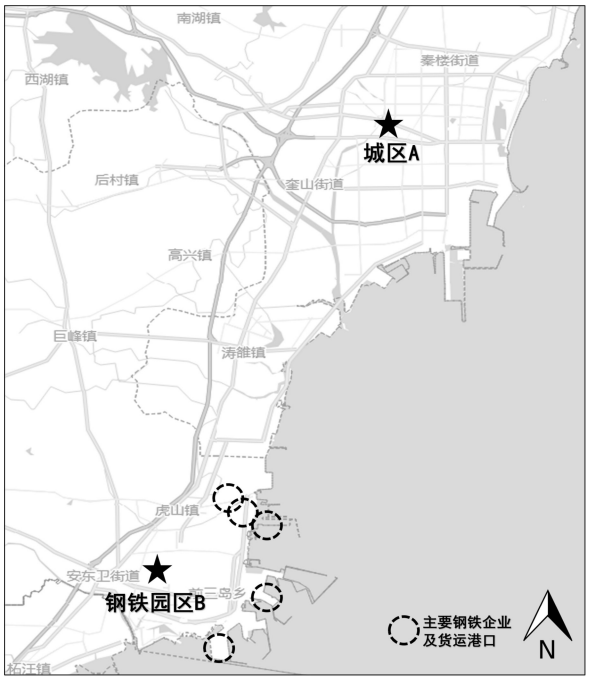


图 1 日照市采样点位信息

Fig. 1 Information of sampling point in Rizhao City

2.3 样品分析

通过 RJLee Group 公司的 IntelliSEM EPAS 系统对两组样品中等效直径在 0.2～15 μm 的颗粒物进行分析，该系统中 IntelliSEM 工作台可对分析数据进行汇总处理和可视化。每组样品均分析了 2000 个颗粒物，根据元素组成对颗粒物进行分类，并对两个样品中各类型颗粒物的数量、粒径、质量等信息进行统计分析。

3 结果与讨论

3.1 颗粒物类型及微观形貌

表 1 为扫描电镜下对各类颗粒物类别及特点进行统计的结果。采样器收集到的颗粒物类型主要有富铁颗粒及其他矿物颗粒、碳质颗粒、含硫颗粒等（Kang et al., 2008; 鲁斯唯等, 2015; Wang et al., 2018）。

碳质颗粒全部具有很高的 C 特征峰，其主要构成元素为 C。观察到的碳质颗粒有化学组成几乎全部是 C 元素的富碳颗粒（C-rich）和含有少量 P、S 的生物质颗粒（Biological）（王楠等, 2018）。碳质颗粒具有的明显特征形态，通常为絮状（图 2a）或者球形颗粒物集合体（图 2b），其粒径集中在 0.2～1 μm。研究认为，絮状碳质颗粒物是典型的汽油和柴油尾气颗粒物，而球形颗粒物则来源于化石燃料的不完全燃烧，高温过程同时导致了颗粒物的聚集（李卫军等, 2006; Murr and Garza, 2009; Chen et al., 2012; 王哲等, 2018）。

含硫颗粒物多含 S、C、Ca、Na 等元素（曾建荣等, 2011; Kang et al., 2012），根据是否含有 Na 元素，将其分为 Ca-S 和 Na-S-Ca 两种类型，其形貌特点为表面光滑、边缘较平整，形貌特点既有规则棒状（图 2g）、球状也有不规则形状（图 2f），还发现一些规则晶体形态的含硫颗粒物（图 2h）。这类颗粒物粒径集中在 1 μm 以下，最主要的来源

表 1　基于 EPAS 技术的大气颗粒物分类及特征

Table 1　Classification and characteristics of atmospheric particulates based on EPAS (Environmental Particle Analysis System) technology

颗粒物种类	颗粒物类型	化学组成及形貌特征	主要来源
碳质颗粒	C-rich	主要成分是C元素，形状多为絮状或球形颗粒集合体	化石燃料燃烧
	生物质*	主要成分是C元素，含有少量P、S、Si等	生物碎片
富铁颗粒	Fe-rich	以Fe、C为主要元素，少量钢尘颗粒物含Cr、Ni，多为由燃烧过程产生的规则球形颗粒	来自钢铁等行业的燃烧过程
其他矿物颗粒	Si-Mg	主要成分为镁硅酸盐，形状不规则	土壤扬尘、矿物运输等
	Si-Al	主要成分为铝硅酸盐，形状不规则	
	Si-O	石英颗粒，形状不规则	
	Ca-rich	碳酸盐颗粒，形状不规则	
含硫颗粒	Ca-S	主要含有S、C、Ca元素，形状有不规则，也有规则的晶体形态	二次硫酸盐粒子、工业过程排放
	Na-S-Ca	含有S、C、Ca、Na元素的细粒子，其等效直径大多小于2.5 μm，多为球形或棒状结构	

注：C-rich表示的富碳颗粒，Fe-rich表示富铁颗粒，Ca-rich表示富钙颗粒；*由于鉴别方法的局限性，对生物质颗粒的数量可能存在一定低估。

是大气化学过程产生的二次气溶胶，粒径较大的部分通常边角较为平滑，可能是由工业烟气净化过程直接排放或矿物尘反应生成（彭倩倩等, 2020）。

矿物颗粒主要有富铁颗粒（Fe-rich）与以硅、铝、钙等地壳主要元素为主的其他矿物颗粒（Wang et al., 2016）。富铁颗粒物在能谱中以 Fe 为主峰，形貌特征为规则球形颗粒（图 2c），为典型高温燃烧过程产生（Maenhaut et al., 1996）；少数富铁颗粒物含有 Cr、Ni 元素，为钢尘碎屑，呈现不规则块状（图 2d）。其他矿物颗粒主要有铝镁硅酸盐颗粒（Si-Mg、Si-Al）、石英颗粒（Si-O）、碳酸盐颗粒（Ca-rich），在电镜下上述非金属颗粒多呈现不规则块状（图 2e）或片状，其主要来源是土壤扬尘或矿物运输过程（杨雨蒙, 2017）。

3.2　采样时段气象与污染特征

对颗粒物类型和微观形貌的总体分析表明，土壤矿物扬尘、工业或燃烧过程和大气化学过程均是两个站点污染物的可能来源，为了对污染物进行溯源，两个站点点的气象与污染特征进行分析。

图 3 为通过 HYSPLIT 模型对采样点 A 的 48 h 后向轨迹模拟结果，该模型是由美国国家海洋和大气管理局（NOAA）研发的用于计算和分析大气污染物输送与扩散的专业模型。模拟时采用 GDAS 气象数据，轨迹模拟相对高度 20 m，每次运行时间 48 h，由于 A、B 站点距离较短，模拟结果没有明显差异，故以采样点 A 为例。结果显示采样期间日照市气团来源有东南和西北两个方向，污染物外部输送主要来自海洋，同时可能受西北部城市的影响。

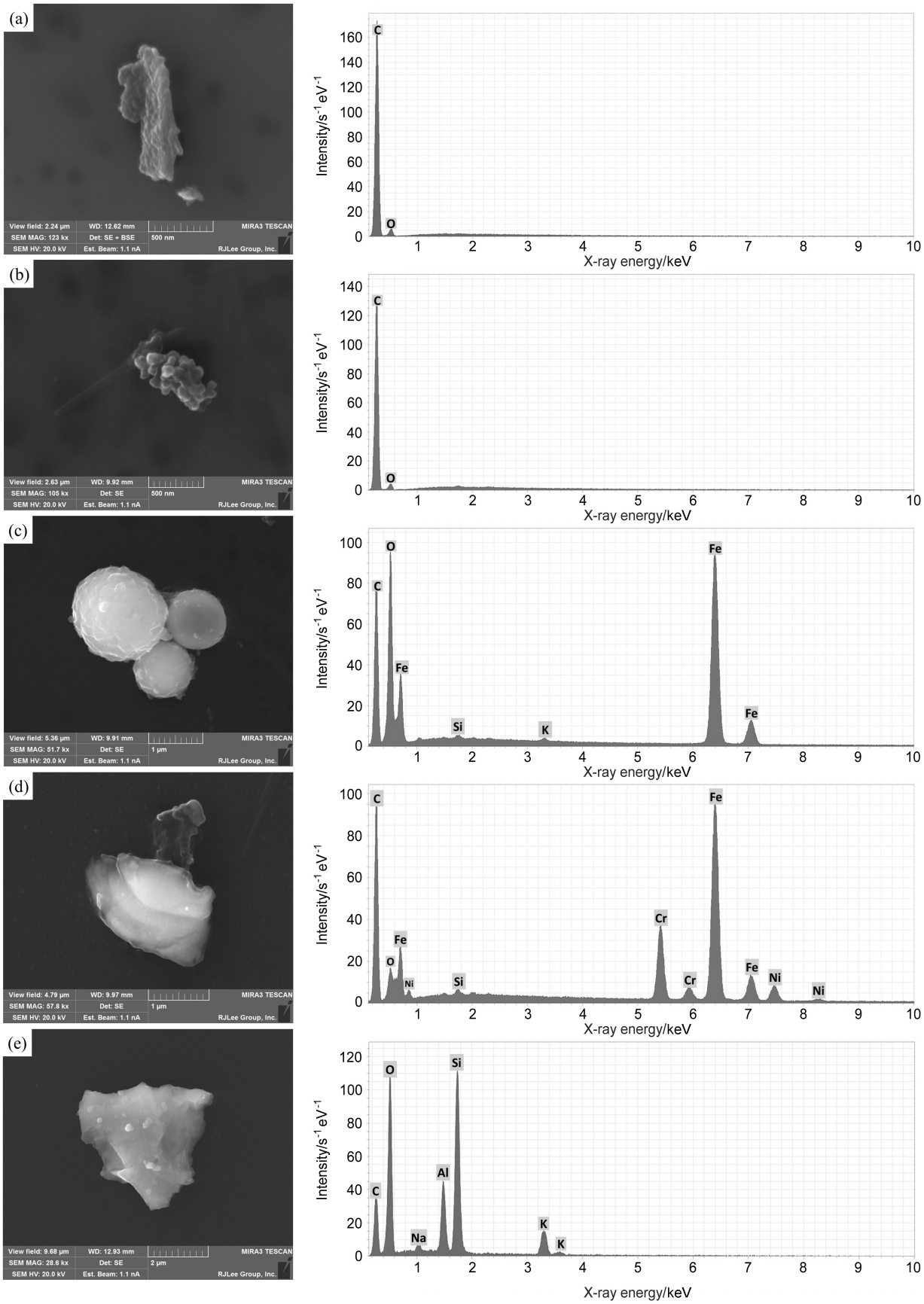
因为外部输送主要来自海洋，所以本地排放源对两站点的污染物来源更为重要。图 4 和图 5 为监测站和岚山环保局两个站点的气象和局地污染物浓度状况，数据均来源于山东省生态环境监测中心的环境空气质量监测系统。采样时段内城区站点 PM2.5 和 PM10 平均环境浓度分别为 21.97 μg/m^3 和 32.81 μg/m^3，钢铁园区站点分别为 17.25 μg/m^3 和 33.54 μg/m^3。两采样站点污染物浓度随时间呈现相似的变化趋势，在 7 月 24 日夜间到 7 月 25 日受到同一污染过程的影响，可能导致两组样品中颗粒物类型的重复。

由图 5 两站点 PM2.5、PM10、CO、NO_2、SO_2 5 项污染物的分布特征较为相似，这些污染物来源相近，由于受到 NO_2 浓度与太阳辐射的制约，O_3 的分布与 NO_2 呈现负相关关系。城区站点以东南风和东北风为主，平均风速 1.59 m/s，受本地排放源影响明显，集中于站点西南侧的市场活动与餐饮业油烟导致了该站点西南侧 PM2.5、PM10、CO、NO_2、SO_2 浓度均明显高于其他区域；钢铁园区站点则以东南风和西北风为主，平均风速 1.96 m/s，PM2.5、PM10、SO_2 浓度高值均位于东北方向，可能受到东北方向钢铁企业排放的影响，而 CO 和 NO_2 也受到站点西南方向居民和机动车等排放源的影响。

3.3　颗粒物粒径分布特征及贡献分析

3.3.1　颗粒物数量贡献对比

对 a、b 两样品中颗粒物的组成，即不同粒径


(a)
View field: 2.24 μm WD: 12.62 mm MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 123 kx Det: SE + BSE 500 nm
SEM HV: 20.0 kV Est. Beam: 1.1 nA RJLee Group, Inc.
(b)
View field: 2.63 μm WD: 9.92 mm MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 105 kx Det: SE 500 nm
SEM HV: 20.0 kV Est. Beam: 1.1 nA RJLee Group, Inc.
(c)
View field: 5.36 μm WD: 9.91 mm MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 51.7 kx Det: SE 1 μm
SEM HV: 20.0 kV Est. Beam: 1.1 nA RJLee Group, Inc.
(d)
View field: 4.79 μm WD: 9.97 mm MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 57.8 kx Det: SE 1 μm
SEM HV: 20.0 kV Est. Beam: 1.1 nA RJLee Group, Inc.
(e)
View field: 9.68 μm WD: 12.93 mm MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 28.6 kx Det: SE 2 μm
SEM HV: 20.0 kV Est. Beam: 1.1 nA RJLee Group, Inc.
Intensity/s^{-1} eV^{-1}
X-ray energy/keV
C
O
Fe
Si
K
Cr
Ni
Al
Na

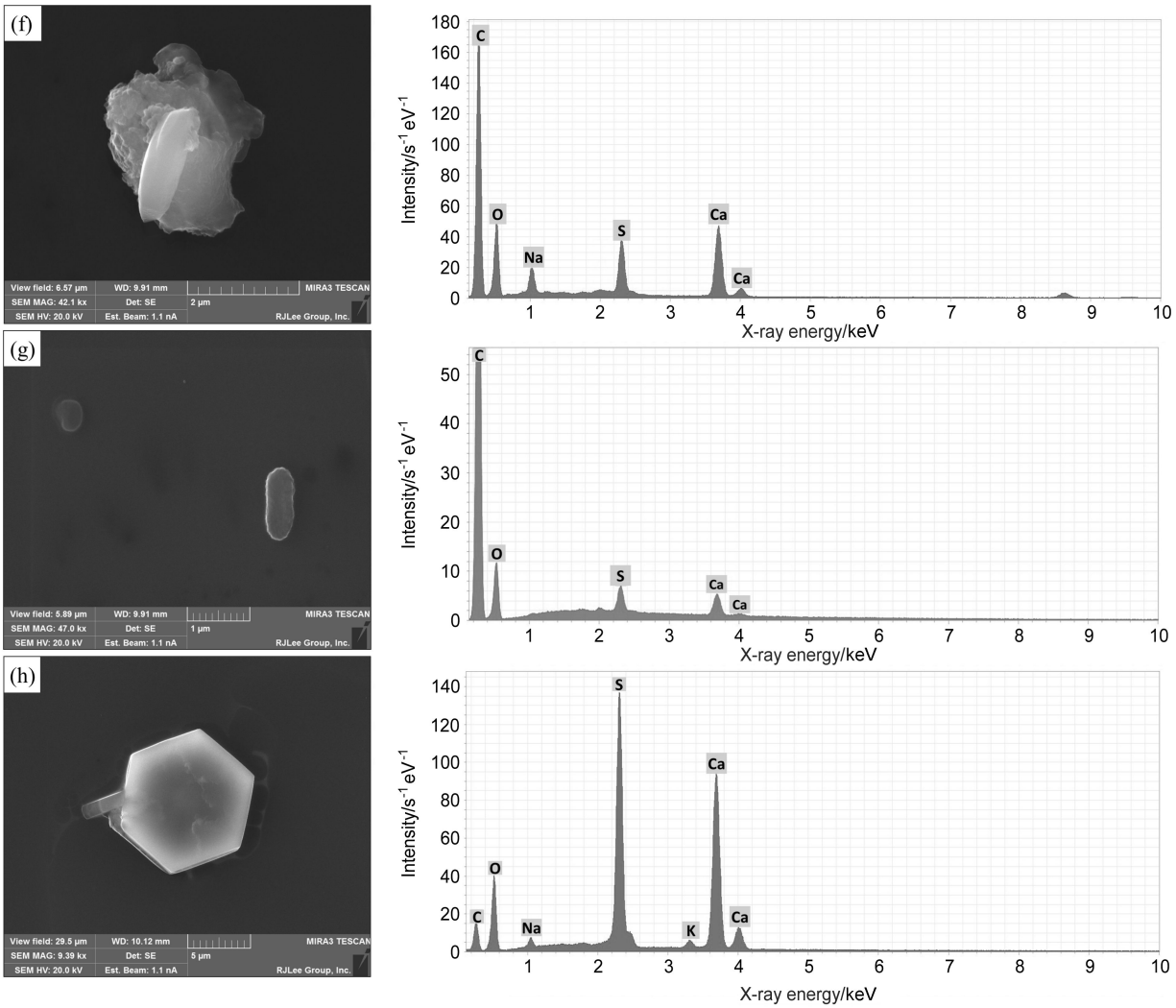


图 2　不同类型单颗粒 SEM 图像（左侧）及 EDS 能谱（右侧）：（a）絮状碳质颗粒物；（b）球形颗粒物集合体碳质颗粒物；（c）球形富铁颗粒物；（d）不规则钢尘颗粒物；（e）不规则块状铝硅酸盐颗粒物；（f）不规则块状含硫颗粒物；（g）棒状含硫颗粒物；（h）晶体形态含硫颗粒物

Fig. 2　SEM (Scanning Electron Microscope, left column) images and EDS (Energy Dispersive Spectrometer, right column) spectra of different types of single particles: (a) Flocculent carbonaceous particles; (b) spherical particulate aggregates carbonaceous particles; (c) spherical iron-rich particles; (d) irregular steel dust particles; (e) irregular massive aluminosilicate particles; (f) irregular massive sulfur-containing particles; (g) rod-shaped sulfur-containing particles; (h) crystalline sulfur-containing particles

段不同类型颗粒物的数量进行统计分析，主要结果见图 6、图 7、图 8。两样品中数量最多的颗粒物为富碳颗粒和含硫颗粒，C-rich、Na-S-Ca、Ca-S 3 种类型在 a 样品中分别占 53.5%、37.7% 和 3.5%，在 b 样品中分别占 21.6%、40.0% 和 32.9%。a 样品中富碳颗粒的数量贡献是 b 样品的 2.5 倍（图 7），且粒径小于 1 μm 的贡献达到 91.6%，表明城区内居民活动例如餐饮、机动车的燃烧过程对富碳颗粒物的生成影响明显。a 样品中两种含硫颗粒物数量贡献为 41.2%，而 b 样品中两种含硫颗粒物数量贡献达到 72.9%，为 a 样品的 1.8 倍，其粒径分布与富碳颗粒物类似，集中在 1 μm 以下。研究表明细粒子含硫颗粒物主要由大气污染物通过化学反应二次生成，工业过程或居民生活的污染排放是其可能的主要来源（Perraud et al., 2015; Wang et al., 2016）。结合采样时段气象及污染分析，位于站点东北方向的钢铁企业排放源对此站点颗粒物构成产生明显影响，钢铁生产与烟气处理过程中产生的硫氧化物是导致此站点含硫颗粒物偏高的可能原因。

两组样品中，颗粒物数量均随着粒径增大而减少（图 8）。细颗粒物（0.2～1 μm 粒径段）在 a、b 样品中数量贡献分别达到 91.0% 和 94.7%，其余

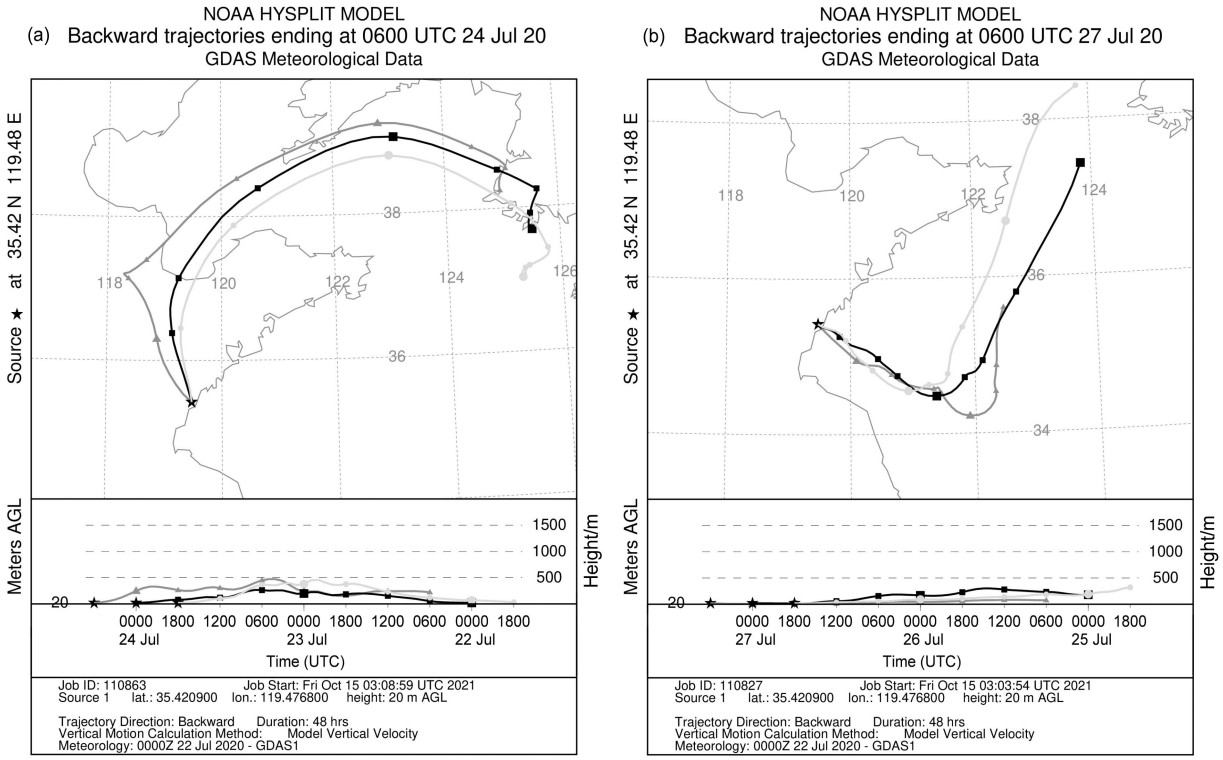


图 3 HYSPLIT 模型模拟的采样期间日照市采样点 A 20 m 高度 48 h 气团后向轨迹：（a）结束时间为 7 月 24 日 06:00；（b）结束时间为 7 月 27 日 06:00

Fig. 3 48-h backward air-mass trajectory at the height of 20 m in Rizhao City modeled by the HYSPLIT model: (a) Ending at 0600 UTC 24 July 2020; (b) ending at 0600 UTC 27 July 2020

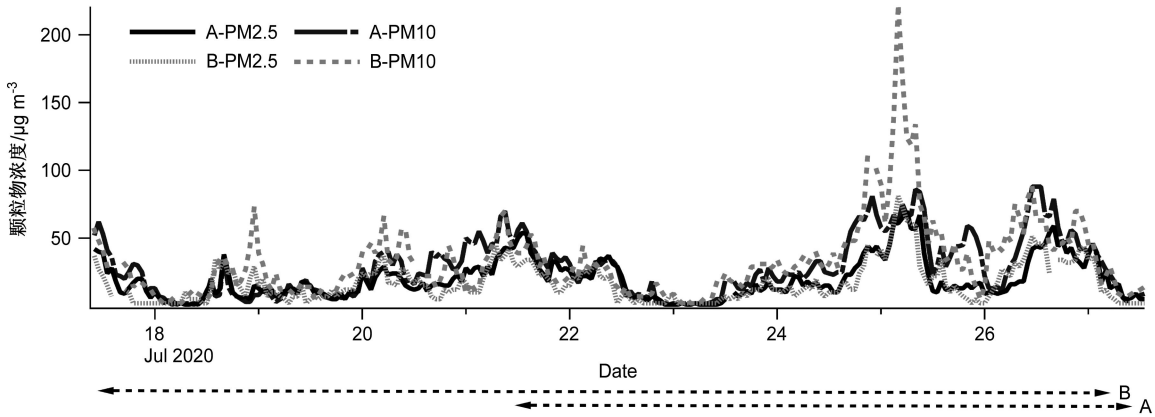


图 4 2020 年 7 月 17～27 日监测站（采样点 A）和岚山环保局（采样点 B）两个采样站点颗粒物 PM2.5、PM10 浓度状况（虚线表示采样时段）

Fig. 4 Concentrations of particulate matter PM2.5 and PM10 in monitoring station (sampling point A) and Lanshan Environmental Protection Bureau (sampling point B) from 17 to 27 July 2020 (dotted line indicates the sampling period)

粒径段贡献均较小，大于 2.5 μm 的颗粒数分别占 2.7% 和 1.9%。结合图 8、图 9 可知，各类型颗粒物均在 0.2～1 μm 粒径段相对贡献最大，Si-Mg、Si-Al、Fe-rich 3 种颗粒物在粒径大于 1 μm 粒径段也有一定的贡献量。且随着粒径增大，含硅矿物颗粒 Si-Mg、Si-Al、Si-O 数量贡献均明显增大，机械磨损导致了矿物颗粒物形状、大小的差异，因此来自机械磨损的自然扬尘是含硅颗粒物的主要来源。富铁颗粒物则可能来源于钢厂烟尘，也存在粒径较大的部分。

对比 a、b 两样品的颗粒物分布规律，a 样品中大于 1 μm 的颗粒物数量为 9.0%，是 b 样品

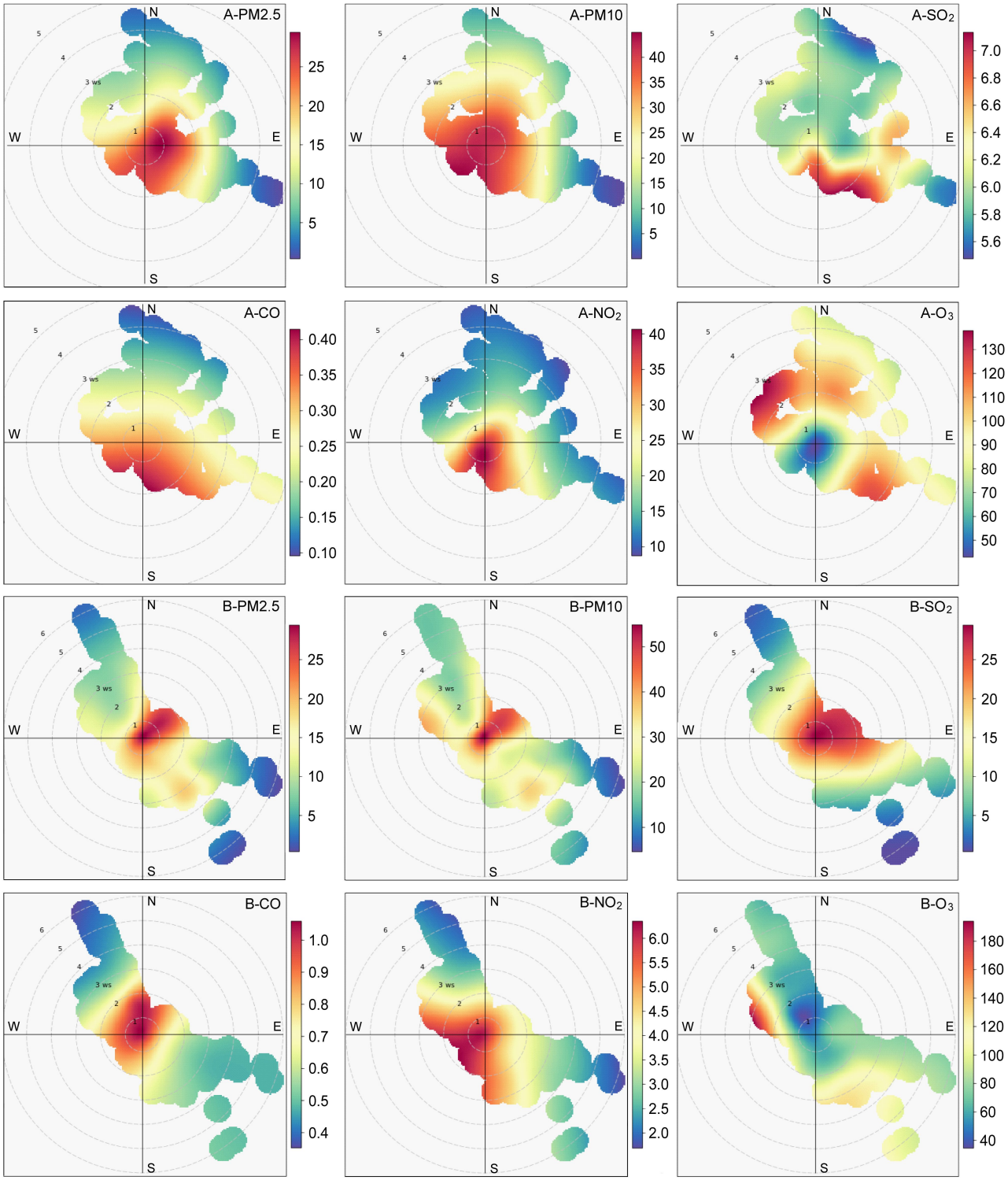


图 5　2020 年 7 月 17～27 日监测站（采样点 A）和岚山环保局（采样点 B）两个采样站点采样时段主要污染物浓度（单位：μg m^{-3}）玫瑰图

Fig. 5　Rose diagram of main pollutant conservations (μg m^{-3}) at monitoring station (sampling point A) and Lanshan Environmental Protection Bureau (sampling point B) during the sampling period from 17 to 27 July 2020

（5.3%）的 1.7 倍，除去数量较少的 Si-Mg、Fe-rich 颗粒物，由图 8 中分类型颗粒物的分布也可得出 a 样品“粗”于 b 样品的规律。研究表明，人为活动产生的颗粒物粒径通常小于 1 μm，其主要构成是二次气溶胶和燃烧产生的富碳颗粒（Zheng et al., 2015; Yin et al., 2020）。可见相比于城市居民活动，

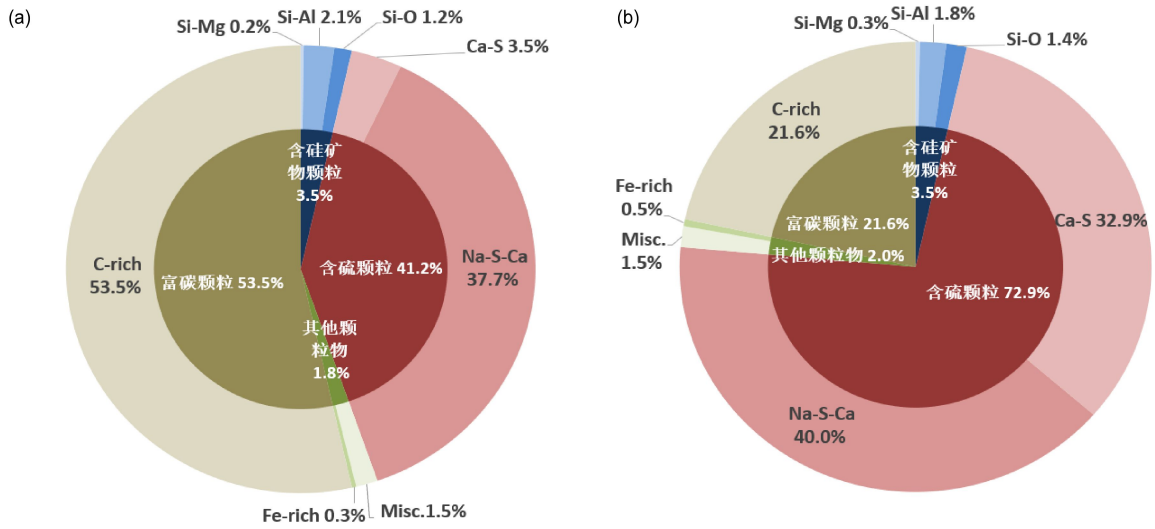


图 6 （a）样品 a、（b）样品 b 中各类型颗粒物总数量贡献

Fig. 6 Total contribution of particulate matter of each type in (a) sample a and (b) sample b

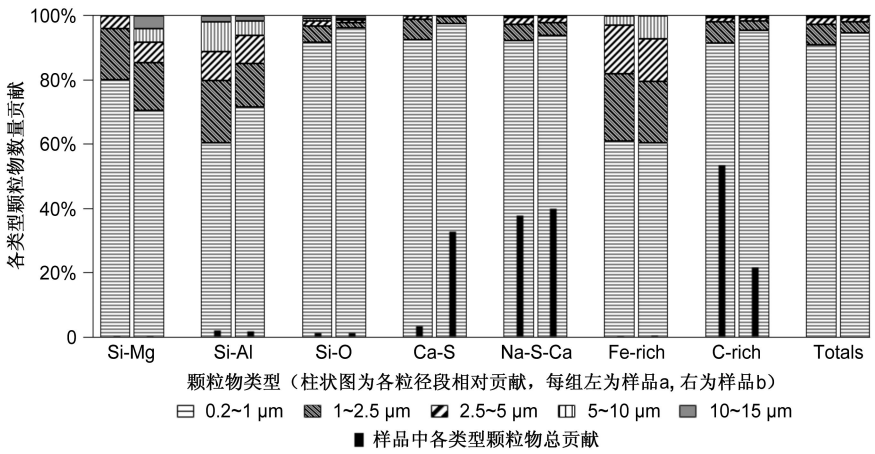


图 7 样品 a、样品 b 中各类型颗粒物 5 个粒径段相对数量贡献及总数量贡献率

Fig. 7 Contribution of different types of particulate matter in sample a and sample b

工业生产过程对大气环境影响更大，产生的一次污染物和二次粒子前体物一定程度上改变了局地大气颗粒物构成。

3.3.2 颗粒物质量贡献对比

相对于数量贡献，质量贡献通常会趋向于粒径较大的部分，例如，一个 10 μm 球形颗粒的质量是相同形状和密度的 1 μm 颗粒的 1000 倍，因此对颗粒物质量贡献进行分析可以更好的研究数量较少而粒径大的颗粒物。对两组样品中颗粒物的质量贡献进行分析，各类型颗粒物总贡献如图 9 所示。

a 样品中质量贡献较大的颗粒物类型有 Si-Al、C-rich、Na-S-Ca，质量贡献分别为 50.2%、29.4%、8.3%。b 样品中质量贡献较大的颗粒物类型有 Si-Al、Na-S-Ca、Si-Mg，质量贡献分别为 29.3%、28.1%、11.6%。a 样品中含硅矿物颗粒虽然数量较少，但由于粒径 5 μm 以上部分的影响，Si-Al、Si-Mg、Si-O 3 种类型在样品中质量贡献达到 55.1%，粒径较大的粗颗粒对大气颗粒物组成的影响同样不容忽视。图 10、图 11 为不同粒径段不同类型颗粒物的质量统计分析的结果。随着颗粒物粒径增大，其在总质量贡献中不断增大，a、b 样品中 5 μm 以上部分的质量贡献分别为 79.3% 和 84.0%，a 样品中主要颗粒物类型为 Si-Al 和 C-rich，b 样品为 Si-Al 和 Na-S-Ca。大粒径的含硅颗粒物来源于土壤扬尘，富碳颗粒则可能来源于燃烧排放颗粒的聚集或与其他颗粒物的混合。b 样品中 Na-S-Ca 型颗粒物明显多于 a 样品，通常认为粒径较大的含硫颗粒物来源于燃煤脱硫过程的排放（Murr and Garza,

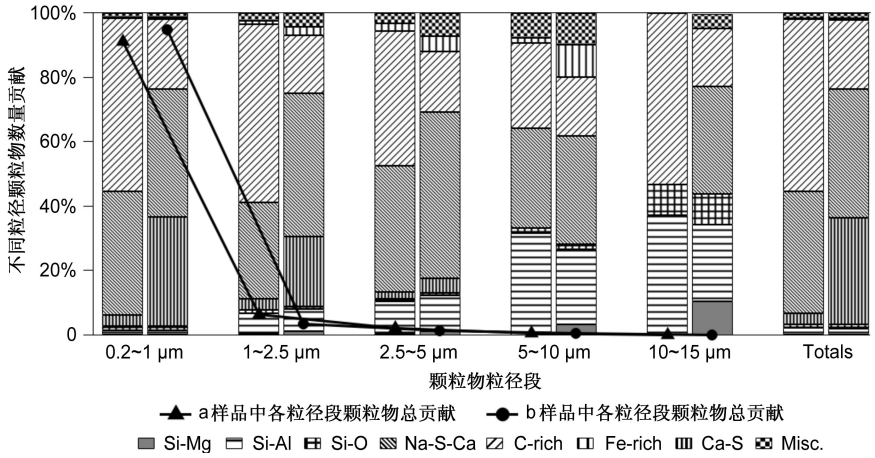


图 8　样品 a、样品 b 中不同粒径段颗粒物数量贡献

Fig. 8　Contribution of particulate matter in different size segments of sample a and sample b

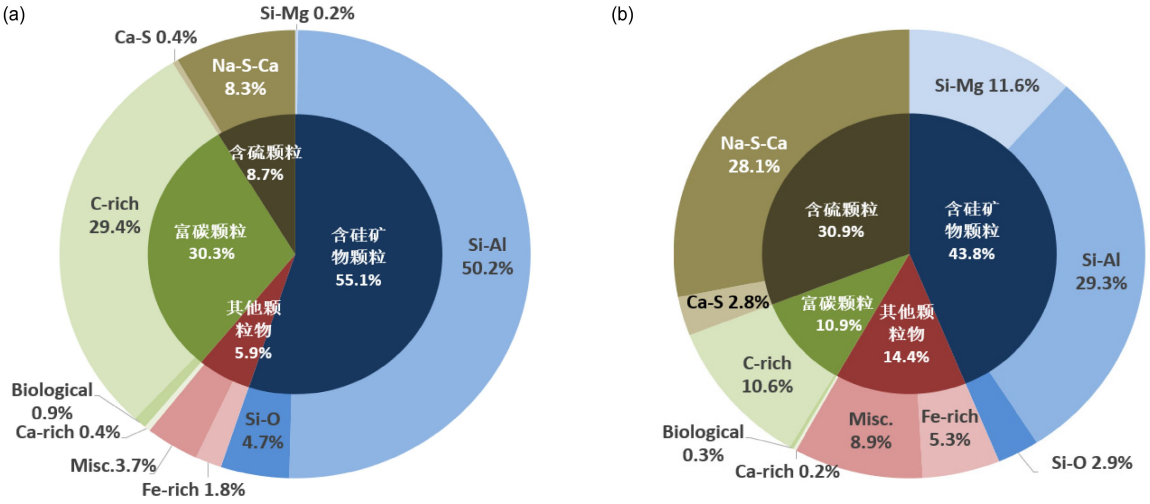


图 9　（a）样品 a、（b）样品 b 中各类型颗粒物总质量贡献

Fig. 9　Total mass contribution of different types of particulate matter in (a) sample a and (b) sample b

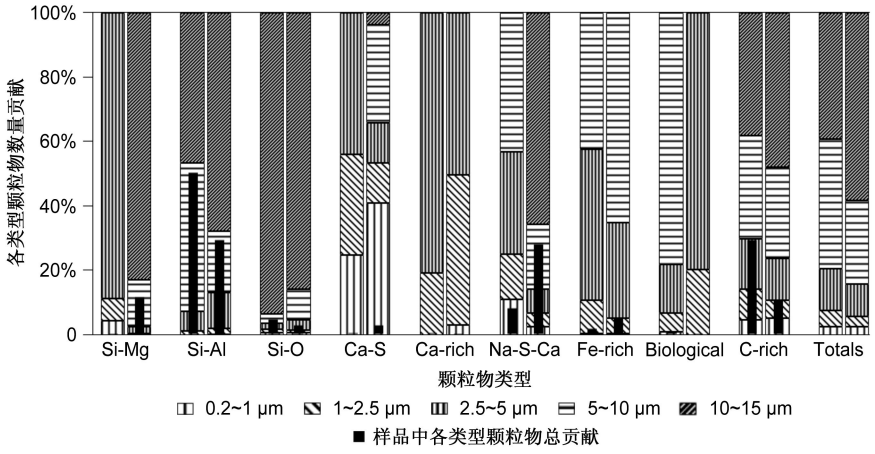


图 10　样品 a、样品 b 中各类型颗粒物 5 个粒径段相对质量贡献及总数量贡献

Fig. 10　Relative mass contribution of different types of particulate matter in sample a and sample b

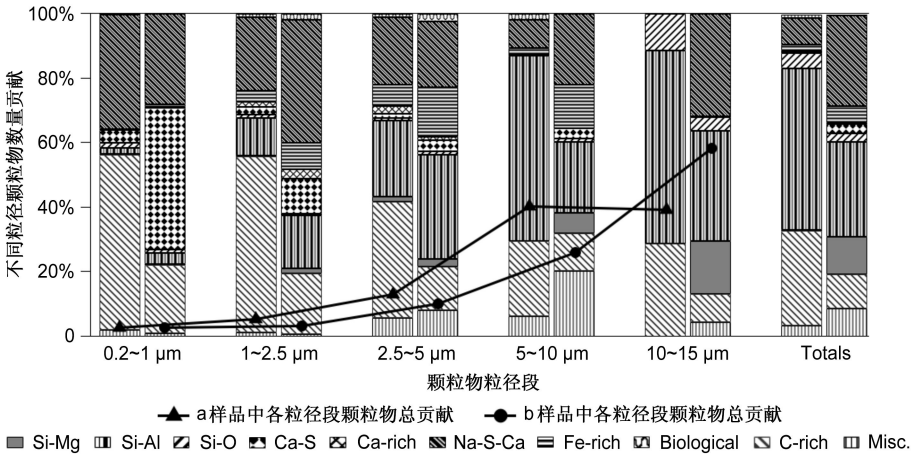


图 11 样品 a、样品 b 中不同粒径段颗粒物质量贡献

Fig. 11 Mass contribution of particles with different particle sizes in sample a and sample b

2009），因此工业排放仍可能是 b 样品中 Na-S-Ca 型颗粒物质量贡献较大的原因。

a、b 样品中含硫颗粒物质量贡献分别为 8.7% 和 30.9%，钢铁园区样品是城区样品的 3.6 倍；富铁颗粒物质量贡献分别为 1.8% 和 5.3%，钢铁园区样品是城区样品的 2.9 倍。由于不同粒径段的含硫颗粒物都与工业排放有关，富铁颗粒物的来源也指向钢铁企业的烟尘排放，因此工业园区特别是钢铁企业的污染排放是钢铁园区大气颗粒物的重要来源。

4 结论

本文基于 EPAS 系统对被动式定点采样获得的样品进行分析，结合采样阶段的污染物来源分析，获得了日照市城区和钢铁园区两组样品不同类别颗粒物的特征信息，得到以下结论：

（1）日照市大气颗粒物主要类型有不规则碳质颗粒、含硫颗粒、矿物颗粒等。碳质颗粒包括以 C 元素为主的富碳颗粒和含有少量 P、S 的生物质颗粒，含硫颗粒包括 Ca-S 和 Na-S-Ca 两种类型，矿物颗粒主要包括以地壳元素为主的其他矿物颗粒和富铁颗粒。

（2）对采样期间的污染物来源分析表明，采样期间的外部输送主要来自海洋，故本地排放源是两站点的更为重要的污染物来源，两站点 PM2.5、PM10、SO_2、CO 等主要污染物浓度分别受附近居民活动和工业排放影响较大。

（3）城区样品中富碳颗粒数量贡献为 53.5%，是钢铁园区样品的 2.5 倍，且 0.2～1 μm 粒径段的贡献达到 91.6%，餐饮油烟和机动车燃油排放是导致城区样品富碳颗粒物数量高于钢铁园区的原因。城区样品中大于 1 μm 的颗粒物数量为 9.0%，是钢铁园区样品的 1.7 倍，城区居民活动和工业过程是城市中大气颗粒物特别是二次细颗粒的主要来源。

（4）钢铁园区样品中含硫颗粒物数量贡献达到 72.9%，质量贡献为 30.9%，分别是城区样品的 1.8 和 3.6 倍；钢铁园区中富铁颗粒物的质量贡献为 5.3%，是城区样品的 2.9 倍。表明钢铁园区大气颗粒物的主要来源包括钢铁企业排放的一次污染物及其转化生成的二次细颗粒物。

参考文献（References）

Ault A P, Peters T M, Sawvel E J, et al. 2012. Single-particle SEM-EDX analysis of iron-containing coarse particulate matter in an urban environment: Sources and distribution of iron within Cleveland, Ohio [J]. Environ. Sci. Technol., 46(8): 4331−4339. doi:10.1021/es204006k

柴发合. 2020. 我国大气污染治理历程回顾与展望 [J]. 环境与可持续发展, 45(3): 5−15. Chai Fahe. 2020. Review and prospect on the atmospheric pollution control in China [J]. Environment and Sustainable Development, 45(3): 5−15. doi:10.19758/j.cnki.issn1673-288x.202003005

Chen B, Du K, Wang Y, et al. 2012. Emission and transport of carbonaceous aerosols in urbanized coastal areas in China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 12(3): 371−378. doi:10.4209/aaqr.2011.08.0131

董树屏, 李金香, 李琭. 2006. 应用扫描电镜—能谱系统对大气颗粒物中单颗粒的观测和识别 [J]. 电子显微学报, (S1): 343−344. Dong Shuping, Li Jinxiang, Li Lu. 2006. Observation and identification of single particles in atmospheric particulates by scanning electron microscopy energy dispersive spectroscopy [J].

Journal of Chinese Electron Microscopy Society, (S1): 343−344.

Gomez C O, Austin L G. 1998. Analysis of the inorganic constituents of particles on a particle-by-particle basis using a computerized SEM-EDS system [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 5(2): 77−84. doi:10.1002/ppsc.19880050205

Huang Y, Li L, Li J, et al. 2013. A case study of the highly time-resolved evolution of aerosol chemical and optical properties in urban Shanghai, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(8): 3931−3944. doi:10.5194/acp-13-3931-2013

Kang S N, Hwang H, Park Y, et al. 2008. Chemical compositions of subway particles in Seoul, Korea determined by a quantitative single particle analysis [J]. Environ. Sci. Technol., 42(24): 9015−9057. doi:10.1021/es802267b

Kang E, Park I, Lee Y J, et al. 2012. Characterization of atmospheric particles in Seoul, Korea using SEM-EDX [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12(7): 6016−6021. doi:10.1166/jnn.2012.6394

Karaca F, Anil I, Yildiz A. 2019. Physicochemical and morphological characterization of atmospheric coarse particles by SEM/EDS in new urban central districts of a megacity [J]. Environmental Science and Pollution Research, 26(23): 24020−24033. doi:10.1007/s11356-019-05762-2

Li W J, Shao L Y. 2009. Transmission electron microscopy study of aerosol particles from the brown hazes in northern China [J]. J. Geophys. Res. Atmos., 114(D9): D09302. doi:10.1029/2008JD011285

李卫军, 邵龙义, 李金娟, 等. 2006. 北京市大气中 PM10 和 PM2.5 的污染水平特征研究 [J]. 环境与可持续发展, (2): 18−20. Li Weijun, Shao Longyi, Li Jinjuan, et al. 2006. Pollution level and characteristics of PM10 and PM2.5 in Beijing [J]. Environment and Sustainable Development, (2): 18−20. doi:10.3969/j.issn.1673-288X.2006.02.007

Li W J, Shao L Y, Zhang D Z, et al. 2016. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: Morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions [J]. Journal of Cleaner Production, 112: 1330−1349. doi:10.1016/j.jclepro.2015.04.050

Li W J, Liu L, Xu L, et al. 2020. Overview of primary biological aerosol particles from a Chinese boreal forest: Insight into morphology, size, and mixing state at microscopic scale [J]. Science of the Total Environment, 719: 137520. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137520

刘浪, 王燕丽, 杜世勇, 等. 2016. 2014 年 1 月北京市大气重污染过程单颗粒物特征分析 [J]. 环境科学学报, 36(2): 630−637. Liu Lang, Wang Yanli, Du Shiyong, et al. 2016. Single particle analysis during heavy air pollution episodes in January 2014 in Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(2): 630−637. doi:10.13671/j.hjkxxb.2015.0511

Liu H, Pan X L, Wu Y, et al. 2019. Effective densities of soot particles and their relationships with the mixing state at an urban site in the Beijing megacity in the winter of 2018 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 19(23): 14791−14804. doi:10.5194/acp-19-14791-2019

鲁斯唯, 林婷, 李森琳, 等. 2015. 厦门城区秋季不同粒径大气颗粒物的微观形貌分析 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 54(2): 216−223. Lu Siwei, Lin Ting, Li Senlin, et al. 2015. Morphological characteristics of atmospheric aerosols with different sizes in Xiamen during autumn [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 54(2): 216− 223. doi:10.6043/j.issn.0438-0479.2015.02.011

Maenhaut W, Ducastel G, Leck C, et al. 1996. Multi-elemental composition and sources of the high Arctic atmospheric aerosol during summer and autumn [J]. Tellus B:Chemical and Physical Meteorology, 48(2): 300−321. doi:10.1034/j.1600-0889.1996.t01-1-00011.x

Matassoni L, Pratesi G, Centioli D, et al. 2011. Saharan dust contribution to PM10, PM2.5 and PM1 in urban and suburban areas of Rome: A comparison between single-particle SEM-EDS analysis and whole-sample PIXE analysis [J]. Journal of Environmental Monitoring, 13(3): 732−742. doi:10.1039/c0em00535e

Murr L E, Garza K M. 2009. Natural and anthropogenic environmental nanoparticulates: Their microstructural characterization and respiratory health implications [J]. Atmos. Environ., 43(17): 2683−2692. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.002

Ott D K, Peters T M. 2008. A shelter to protect a passive sampler for coarse particulate matter, PM10−2.5 [J]. Aerosol Science and Technology, 42(4): 299−309. doi:10.1080/02786820802054236

彭倩倩, 刘晓环, 杜金花, 等. 2020. 青岛冬季霾—沙尘重污染过程 PM1 理化特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 40(9): 3731−3740. Peng Qianqian, Liu Xiaohuan, Du Jinhua, et al. 2020. Physicochemical characteristics and source analysis of PM1 during winter haze – dust pollution event in Qingdao [J]. China Environmental Science, 40(9): 3731−3740. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2020.09.003

Perraud V, Horne J R, Martinez A S, et al. 2015. The future of airborne sulfur-containing particles in the absence of fossil fuel sulfur dioxide emissions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(44): 13514−13519. doi:10.1073/pnas.1510743112

山东省人民政府. 2018. 山东省人民政府关于《日照市城市总体规划 (2018～2035 年)》的批复 [J]. 山东省人民政府公报, (33): 21−22. Shandong Provincial People's Government. 2018. Official reply of the people's government of Shandong Province on the overall urban planning of Rizhao City(2018–2035) [J]. Gazette of the People’s Government of Shandong Province, (33): 21−22.

Wang S B, Luo K L, Wang X, et al. 2016. Estimate of sulfur, arsenic, mercury, fluorine emissions due to spontaneous combustion of coal gangue: An important part of Chinese emission inventories [J]. Environmental Pollution, 209: 107−113. doi:10.1016/j.envpol.2015.11.026

王哲, 董树屏, 梁汉东, 等. 2018. 内蒙古乌达—乌斯太工业园环境单颗粒研究 [J]. 中国环境科学, 38(2): 478−489. Wang Zhe, Dong Shuping, Liang Handong, et al. 2018. Study on environmental individual particles in Wuda–Wusitai Industrial Park, Inner Mongolia [J]. China Environmental Science, 38(2): 478−489. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2018.02.009

王楠, 马淼, 石金辉, 等. 2018. 夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的

浓度、来源及沉降通量 [J]. 环境科学, 39(9): 4034−4041. Wang Nan, Ma Miao, Shi Jinhui, et al. 2018. Concentrations, sources, and dry deposition fluxes of different forms of phosphorus in qingdao aerosols in summer [J]. Environ. Sci., 39(9): 4034−4041. doi:10.13227/j.hjkx.201802089

Wang J H, Zhang X, Yang Q, et al. 2018. Pollution characteristics of atmospheric dustfall and heavy metals in a typical inland heavy industry city in China [J]. J. Environ. Sci., 71: 283−291. doi:10.1016/j.jes.2018.05.031

杨雨蒙. 2017. 济南市大气不同粒径颗粒物化学组成特征及来源解析 [D]. 山东大学硕士学位论文. Yang Yumeng. 2017. Chemical composition characteristics and source apportionment of size-fractionated particulate matters in Ji' nan [D]. M. S. thesis (in Chinese), Shandong University.

Yin C C, Cheng X Z, Liu X L, et al. 2020. Identification and classification of atmospheric particles based on SEM images using convolutional neural network with attention mechanism [J]. Complexity, 2020: 9673724. doi:10.1155/2020/9673724

曾建荣, 包良满, 龙时磊, 等. 2011. 结合 XANES 和 IC 技术测量大气颗粒物中硫的形态分布及其含量 [J]. 核技术, 34(1): 65−69. Zeng Jianrong, Bao Liangman, Long Shilei, et al. 2011. Sulphur speciation and concentration in atmospheric particles measured by XANES combining with IC [J]. Nuclear Techniques, 34(1): 65−69.

Zheng X X, Zhao W J, Yan X, et al. 2015. Pollution characteristics and health risk assessment of airborne heavy metals collected from Beijing bus stations [J]. Int. J. Environ. Res. Public Health, 12(8): 9658−9671. doi:10.3390/ijerph120809658