

# 对流层平流层气溶胶粒子的形态和化学组成\*

许 黎 樊小标 石广玉\*\*

(国家气候中心, 北京, 100081)

岩坂泰信 奥原靖彦 原圭一郎

(日本名古屋大学太阳地球环境研究所, 日本名古屋, 464)

龚知本 周 军

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031)

## 摘 要

分析研究了 1993 年和 1994 年的 8 月、9 月在香河地区上空采集的单个气溶胶粒子的形态及化学元素和化合物的组成。结果表明: 1993 年, 在对流层大气中的气溶胶颗粒经常出现不规则形的粒子, 可能是土壤粒子; 而在平流层大气中的颗粒以具有“卫星”结构的硫酸粒子为主; 硫酸铵粒子则经常出现在对流层的中、下部。香河地区上空颗粒物的化学元素组成比较复杂, 单一化学元素组成的粒子较少, 粒子主要含有 Si, Fe, Al 和 S 等元素。气溶胶的化合物有硫酸盐、硅酸盐、硝酸盐和磷酸盐等。

关键词: 对流层, 平流层, 气溶胶形态, 气溶胶化学元素, 气溶胶化合物。

## 1 引 言

随着世界人口的急剧增加和工业化程度的进一步发展, 全球范围的土地荒漠化和人为气溶胶的普遍增加对地球环境带来了严重损害。目前, 人们利用测量仪器已从城市大气气溶胶中检测到许多种能致癌的多环芳烃<sup>[1]</sup>, 而这些有害微粒可以通过呼吸系统直接进入人的体内来影响人类健康。Iwasaka 等人指出, 在对流层大气中, 气溶胶颗粒的表面可能是大气中硫酸盐和硝酸盐的化学反应场所<sup>[2]</sup>。因此, 气溶胶颗粒的化学组成以及颗粒物在地球和大气化学循环中所起的作用, 已引起各国科学家的广泛关注。测量粒子的化学组成不仅可以定性地了解大气中气溶胶的来源, 还可以分析它们的化学物理特性、生成机制及其传输过程。中国对地表面单个气溶胶粒子的形态及其化学组成已有一些观测研究<sup>[3, 4]</sup>, 但是, 对于对流层和平流层下部大气颗粒物化学特性的观测研究, 至今还没有看到有关的报道, 这恰恰是研究气溶胶化学和物理特性的重要信息。文中给出了中国气象局国

\* 初稿时间: 1997 年 5 月 29 日; 修改稿时间: 1997 年 10 月 29 日。

资助课题: 国家自然科学基金重大项目 49392704 和国家自然科学基金重点项目 49635200。

\*\* 现在中国科学院大气物理所。

家气候中心与日本名古屋大学和中国科学院安徽光学精密机械研究所合作进行的 0~30 km 大气气溶胶形态特征和化学组成的一些初步测量分析结果。

## 2 采样与分析方法

用一个高空科学气球<sup>[5]</sup>搭载撞击式气溶胶采样仪,收集 0~30 km 大气的颗粒物样品。采样仪进气口的直径为 2 mm,抽气泵的空气流速为 22 l/min。粒子被收集在涂碳和涂铝的两种膜片上,涂碳和涂铝膜片交替地被安装在一个旋转的圆盘上,通过步进马达驱动圆盘,在气球升空时的不同高度上取得 31 个样品膜片。为避免地面环境对样品的影响,由一个气压开关控制,第一个样品从气球升空后的空中开始采集,然后大约每 900 m 厚的大气层有一个采样膜片。

气球的施放是于 1993 年 8 月、9 月和 1994 年 8 月、9 月在河北省香河县中国科学院大气物理所高空科学气球基地(39.45°N, 117.0°E)进行的,共发放了 5 次气球,气球的体积为  $3 \times 10^4 \text{ m}^3$ ,平均升速为 300 m/min。

在实验室用电子显微镜和散能 X 射线分析仪(EDXA)来观看和分析涂碳膜片上单个粒子的大小、形态特征和化学元素成分;用激光微探针质谱仪(LAMMS)来分析涂铝膜片上的气溶胶的化合物的组成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 颗粒的形态

从电子显微镜中观看到的 1993 年 8 月 22 日的气溶胶粒子形态的高度分布表明,在对流层下部 4.2~5.7 km 高度范围捕获的气溶胶的形状既有不规则形粒子,也有四周环绕着许多小颗粒的“卫星”结构的粒子,还有球形粒子,但没有典型的具有代表性的颗粒形态。12.1~13.9 km 高度大气中的颗粒呈现出许多“卫星”结构的粒子,还可以看到一些不规则形的粒子,到了 19.4~20.6 km 的平流层,气溶胶粒子形态的典型特征是“卫星”液滴型粒子。一些气溶胶形态特征的研究者发现不规则形状的颗粒是土壤粒子<sup>[6,7]</sup>。按照 Yamato<sup>[8]</sup>等人的分析,包含有硫酸溶液粒子的典型特征是以粒子为中心的“卫星”滴状的形态。Frank and Lodge<sup>[9]</sup>描述了“卫星”滴状的粒子为纯硫酸粒子。Ikegami<sup>[6]</sup>等人指出:当气溶胶粒子被收集在涂碳的膜片上时,硫酸铵粒子呈现出富含硫元素而没有“卫星”结构。通常,大气中的硫酸粒子很容易与大气中的氨气反应变成硫酸铵粒子,中国空气中的氨气含量较高(开放式厕所所致),而这种反应在对流层的中、下部来得比较明显。实际上,在确定颗粒物是什么粒子时,不仅要看颗粒的形状,也要看颗粒的元素成分,还要看颗粒物的粒径大小。因为颗粒物化学元素的组成比较复杂,不能由某一个因子简单地确定气溶胶的来源。比如,颗粒的元素组成以地壳元素为主时,还需要看它的形状和大小,因为燃煤和燃油产生的烟尘粒子的元素也经常以地壳元素为主,它源自地球但不是土壤粒子。燃烧过程融化了粒子的边缘部分,使其外形变成丸形甚至是球形,而颗粒的直径比直接进入大气的原生粒子来得小。这是不规则形粒子与丸形、球形粒子之间的主要区别。综合 1993 年观测期间所有的粒子形态、大小和元素组成特征的图表,得知香河地区对流层下部大气中气溶胶颗粒的形态以不规则形为主,可能是一些土壤粒子;硫酸铵粒子主要在对流层中、下

部; 而平流层气溶胶则以硫酸粒子为主。

在 1994 年的样品分析中, 将收集到的气溶胶粒子分成“卫星”液滴形、丸形、球形、粗粒子和细粒子等 5 种类型。“卫星”液滴形粒子被一些小粒子所环绕(见图 1), 图中 Au 元素

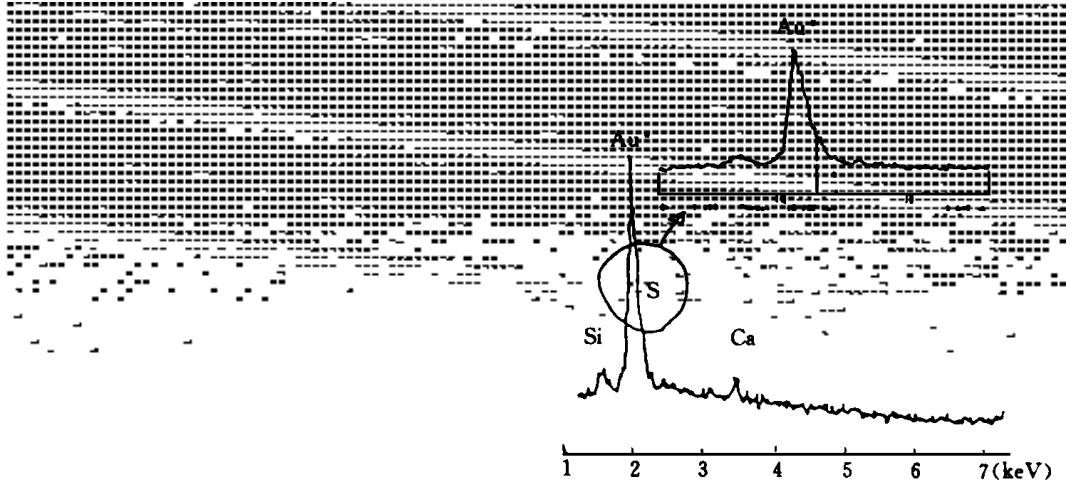


图 1 “卫星”液滴形粒子的形态和化学元素

的峰来自样品膜片, 从 X 射线的能谱图上可以得知粒子富含硫(S), 并含少量的硅(Si)和钙(Ca)元素。分析中获得的香河地区上空“卫星”液滴形粒子并非象粒子形态学研究者 Frank and Lodge<sup>[9]</sup>指出的为纯硫酸粒子, 而是富含 S 元素的具有“卫星”结构的粒子。丸形粒子没有同心圆的小粒子包围, 直径在  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。如上所述, 没有“卫星”结构而富含 S 元素的粒子是一些硫酸铵粒子( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )<sup>[6]</sup>。由于 EXDA 分析技术的限制, 目前还不能分析出粒子的化合物和原子序数较小(原子序数  $< 6$ )的元素, 所以元素能谱图上不能体现出来(图略), 然而似乎应该有较轻的硫的基本伴生物的存在, 这个伴生物很可能是铍<sup>[10]</sup>。球形粒子是化石燃料燃烧所排放的烟尘粒子, 直径在  $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$  之间, 含有 Si, S 和 Ni 等元素(图 2), 主要是一些人为气溶胶粒子(Ni 元素是燃油排放烟尘的指示元素之一)。细

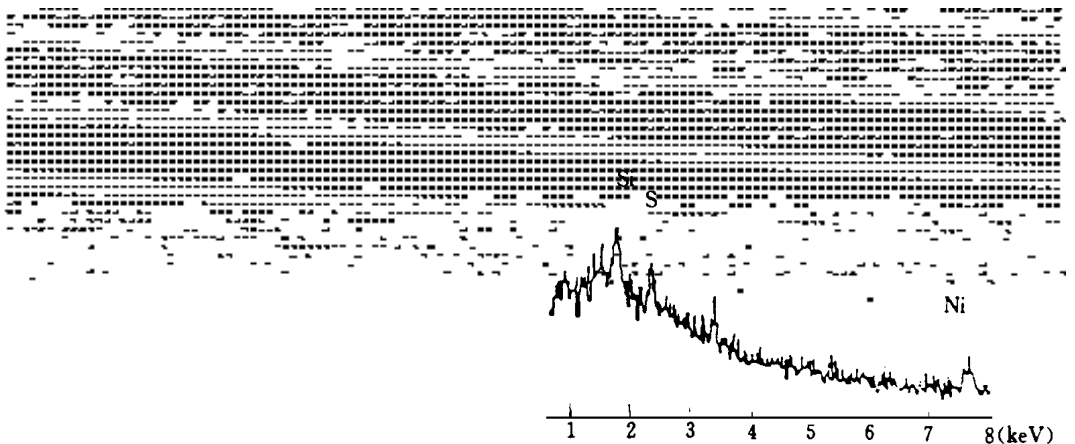


图 2 球形粒子的形态和化学元素

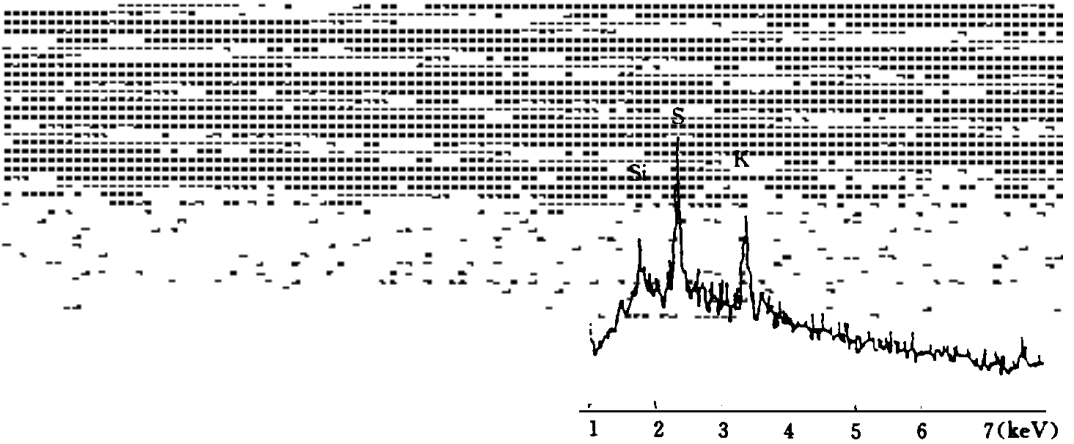


图3 细粒子的形态和化学元素

粒子颗粒很小( $D < 0.4 \mu\text{m}$ ),有环形、球形和不规则形等形状,大概是飘尘和含碳粒子(图3),有时它像连接物一样,将几种类型的颗粒聚集起来,富含S, Si和K等元素。粗粒子以地壳物质元素为主,一种是富铁(Fe)的结构复杂的粒子(图4),另一种是扁平的富钙(Ca)粒子,粗粒子的直径大于 $1 \mu\text{m}$ 。从1994年的分析结果中得知:在对流层颗粒中地壳粒子占据优势,在平流层的低层也发现这类粒子;在整个资料分析中,没有发现海盐粒子,只有一些附着湿气的粗粒子。

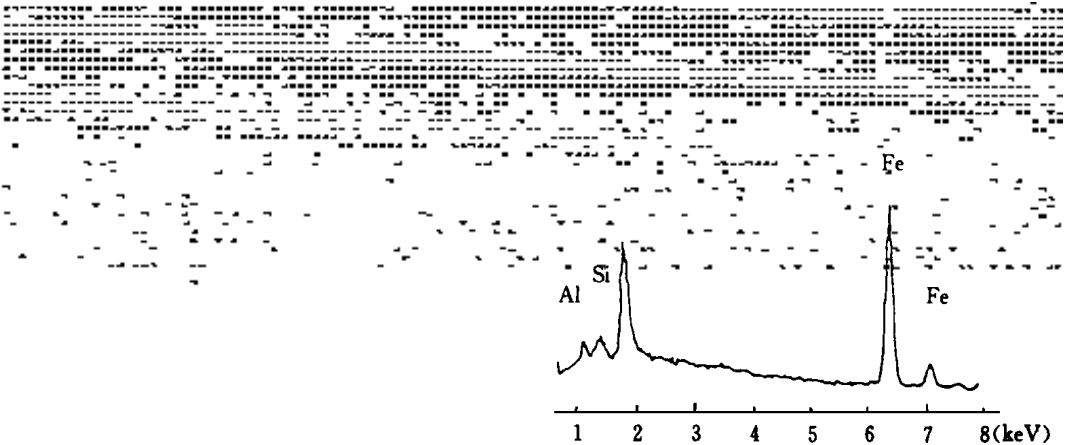


图4 富铁粗粒子的形态和化学元素

### 3.2 气溶胶的元素成分

图5是1993年粗粒子及其分类扁平形粗粒子,结构复杂的粗粒子,含水汽的粗粒子的化学元素组成及含某种元素的粒子数与被检测的此类粒子数的百分比(检测粒子数39个)。可以看到,粗粒子中所含的化学元素比较多。首先,这几种粗粒子都含丰富的Si元素,含Si的粒子大约占88%以上。此外,含Fe和Al元素的比例也比较高,并有一些含Ca的粒子。日本研究气溶胶粒子化学组成的学者指出,日本土壤粒子中几乎没有富Ca粒

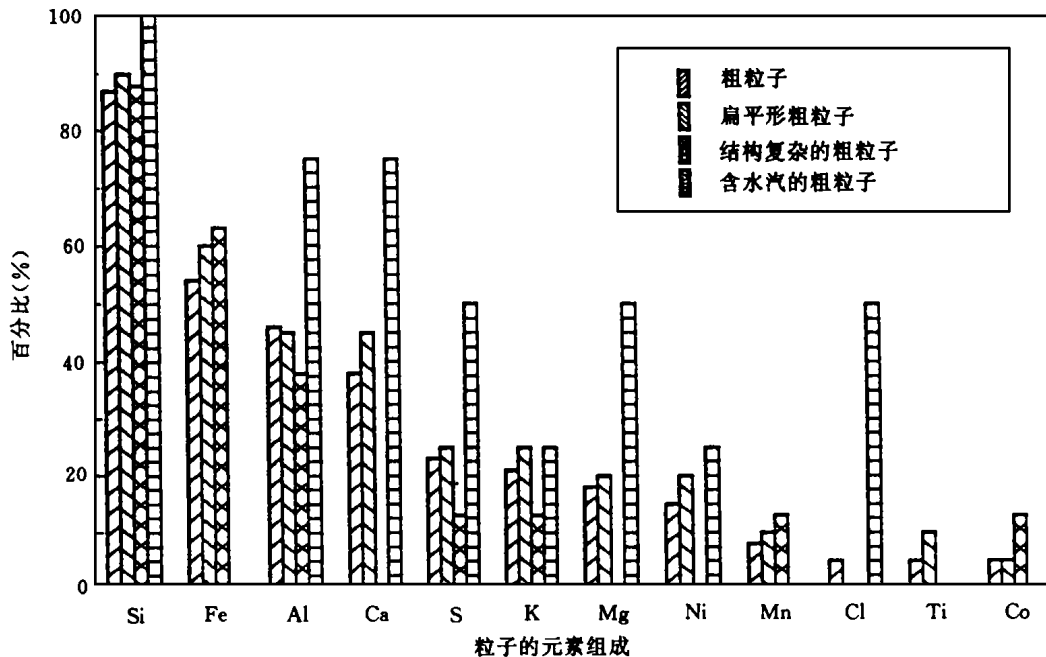


图 5 EDXA 分析的不规则形粗粒子的元素组成

子,当检测到颗粒物含 Ca 的相对浓度达到某个值时,他们就认为,这些颗粒最可能的来源是中国的沙漠或黄土高原<sup>[6,11]</sup>。本文分析结果表明,香河地区上空夏末秋初大气中富钙粒子不很多,只是粒子中含有 Ca 元素,这与北京地区秋季地面测量结果一致<sup>[3]</sup>,在其它季节或其它地区富 Ca 粒子的重量百分比可达到 83% 以上<sup>[7]</sup>。在夏末秋初季节中国西北部地区极少发生沙尘暴,而其下游的华北地区上空就很少受黄沙的侵袭,据有关研究者的分析<sup>[1,3]</sup>,该季节华北地区的 Ca 元素源自地表的建筑粉尘。在含水汽粒子的元素中,水溶性元素成分 Ca, Mg, Cl 的百分比比较其它粗粒子大很多。综上所述,可以说,不规则形的粗粒子绝大多数是来自地表的颗粒。“卫星”结构的液态滴粒子化学元素比较简单,含 S 元素的粒子接近 100%,有 17% 的粒子中含有 Si,另有 17% 的粒子含有 Ca 元素(图略)。所以,通常将“卫星”结构的粒子称为硫酸粒子。此外,粒子中还呈现出 Ni 和 P 元素,在北京和新疆天池地区地表面的粒子中也检测到这种元素<sup>[1]</sup>,而日本和美国华盛顿的地表面颗粒物元素的检测结果中,没有报告此类元素<sup>[1]</sup>,但是美国得克萨斯州 34~36 km 高度的颗粒含有 Ni 元素<sup>[12]</sup>。

### 3.3 气溶胶的化合物组成

用 LAMMS 测得的 1994 年 8 月 14 日平流层粒子的原子质谱图表示于图 6 中。由图可以看到,在 18.9~20.0 km 高度上捕获的颗粒的原子组成,除了含有较高的 Mg, Si 和 Fe 元素外,还含有 Ti, V, Mn, Ni, Ga, Sn 和 Pb 等元素。从颗粒物化学元素的组成(Si, Fe 和 Ti 等元素常以粗粒态的形式出现)和颗粒物的粒径大小来看(1~2 μm),这种粒子比较接近地壳物质,可能是些土壤粒子。众所周知地表面的物质很难由大气过程被输送到平流层高度(当天的对流层顶高度为 16.4 km),根据 1993 年高空气球探测该地区平流层气溶

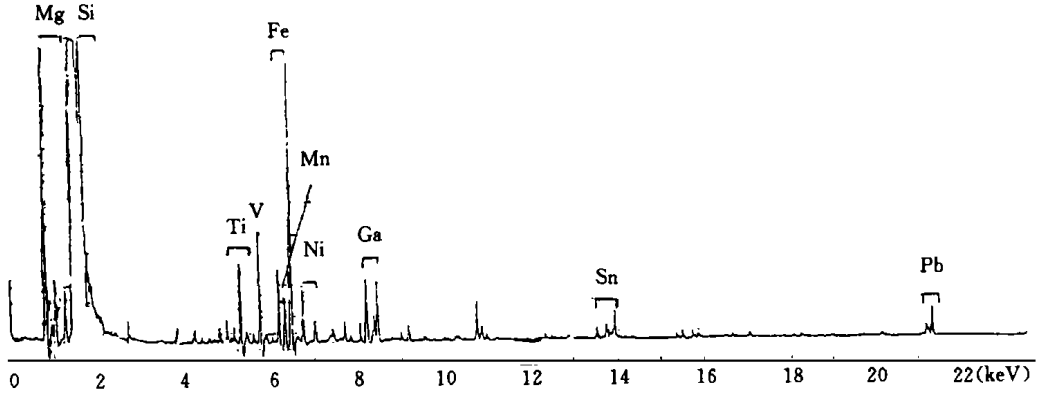


图6 平流层粒子的原子质谱图

(粒子取自 18.9~20 km)

胶浓度的结果,皮纳图博火山喷发的火山灰还残存在平流层大气中<sup>[5]</sup>,按照火山灰残留在平流层大气中达 3~5 a 的说法,这些粒子很可能是火山灰颗粒,也可能是地外粒子—陨石尘埃,或者是其它过程带入到平流层大气中的。Testa, et al<sup>[12]</sup>分析的平流层中大粒子含有 Fe, Ni, Ti, Cu 和 Zn 等元素,他们相信这类粒子源自火箭的排放物或宇宙飞船的碎片。

从 LAMMS 的分析中知道,香河地区上空颗粒物的化合物主要由硫酸盐、硅酸盐、硝酸盐和磷酸盐等组成。图 7 是 1994 年 8 月 14 日不同高度硫酸盐和硝酸盐化合物的质谱图。由图可以看到,它们都不是纯硫酸盐或纯硝酸盐粒子。在 10.7~11.1 km 高度捕获的粒子除了含有  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_3$  外,还含有  $\text{PO}_2$  和  $\text{PO}_3$ ; 在 11.5~12.0 km 高度,粒子除了含有  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  和  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  外,还含有  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_3$ 。一个值得注意的现象是,当检测到颗粒物含有硫酸盐时,它还含有硝酸盐;当颗粒物含有硝酸盐时,它又伴有磷酸盐。尽管,在理论上很难解释粒子同时存在这两种化合物,但是,这是一个观测事实,这一现象在 1996 年青岛的地面气溶胶颗粒样品中也检测到。这两种化合物之间是否存在什么关联,目前还无

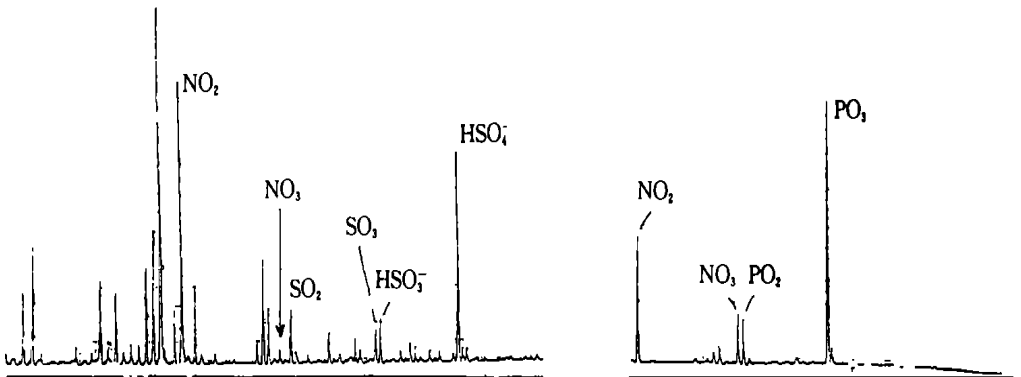


图7 硫酸盐和硝酸盐化合物的质谱图

(粒子取自 11.5~12 km(左)和 10.7~11.1 km(右))

法说清楚, 唯一可以确定的是这种粒子可能经历了粒子的碰并、沉积或吸附等过程。另一个可能的原因是, 这条质谱图并非是从单个粒子检测到的, 因为 LAMMS 的激光束为  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

#### 4 结束语

在 1993 ~ 1994 年 5 次高空气球的放飞过程中, 获取了大量的气溶胶颗粒样品, 本文选取了一部分的结果进行分析。需要说明的是, 分析的结果带有一定的随机性和片面性。其原因是, 采集气溶胶样品的膜片上有许多个颗粒, 不可能将所有的粒子都进行分析, 只能选取膜片中间的个别粒子做 EDXA 和 LAMMS 的分析, 而被选中的粒子的代表性如何是不知道的。所呈现的图表只是被选中的粒子的分析结果中的一小部分, 挑选这些图表又有个人的主观意志。所以, 分析带有一些局限性。就目前分析得到的结果看, 有如下的印象, 香河地区  $0 \sim 30 \text{ km}$  大气颗粒物的形态和化学组成的特征有:

(1) 对流层大气中的颗粒物经常以不规则形的粒子出现, 可能是土壤粒子, 而在平流层大气中的颗粒以具有“卫星”结构的硫酸粒子为主, 但不是纯硫酸粒子, 硫酸铵粒子则出现在对流层的中、下部。

(2) 香河地区上空大气气溶胶以 Si, Fe, Al 和 S 等元素为主, 即使到达  $20 \text{ km}$  高度, 还发现富 Si 的地壳粒子(直径:  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ )。平流层的地壳粒子很可能是残存的火山灰, 地外粒子或其它过程带入的粒子。

(3) 香河地区夏末秋初, 大气中含 Ca 的颗粒物不很多, 表明在此期间颗粒物主要来自本地, 而不是上游的沙漠或黄土高原地区。

(4) 检测到粒子中含有 P 和 Ni 元素, 这与北京地表面的结果相一致, 在日本, 美国华盛顿的地表面颗粒中没检测到这类元素, 而美国得克萨斯州  $34 \sim 36 \text{ km}$  大气颗粒中也有 Ni 元素<sup>[12]</sup>。

(5) 气溶胶粒子的化合物主要有硫酸盐、硅酸盐、硝酸盐和磷酸盐等, 它们的丰度随时间和高度有较大的变化。

(6) 发现了粒子的化合物中同时含有硫酸盐和硝酸盐或硝酸盐和磷酸盐的事实。

(7) 香河地区上空颗粒物的化学元素组成比较复杂, 单一化学元素组成的粒子很少。

致谢: 本文得到了北京大学唐孝炎院士, 秦瑜教授和张代洲博士的悉心指教。王标, 郭建东, 王令霞, 林政彦和渡边征春等人参加了观测工作。在此, 一并表示衷心的感谢。

#### 参考文献

- 1 王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1991. 141 ~ 191
- 2 Iwasaka Y, Yamato M, Imasu R and Ono A. Transport of Asian dust (KOSA) particles: importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles. *Tellus*, 1988, 40B: 494- 503
- 3 张代洲, 唐孝炎, 秦瑜. 北京大气中单个硫酸盐气溶胶粒子的特征. 见: 周秀骥主编. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响. 北京: 气象出版社, 1996, 92 ~ 97
- 4 Zhou M, Okada K and Qian F, et al. Characteristics of dust-storm particles and their long-range transport from China to Japan—case studies in April 1993. *Atmos Res*, 1996, 40: 19- 31
- 5 石广玉, 许黎, 郭建东等. 大气臭氧与气溶胶垂直分布的高空气球探测. *大气科学*, 1996, 20(4): 401 ~ 407

- 6 Ikegami M, Okada K, Zaizen Y and Makino Y. Aerosol particles in the middle troposphere over the northwestern Pacific. *J Meteor Soc Japan*, 1993, 71(4): 517– 528
- 7 Okada K and Kai K. Features and elemental composition of mineral particles collected in Zhangye, China. *J Meteor Soc Japan*, 1995, 73: 947– 957
- 8 Yamato M Y, Iwasaka Y, Qian G, et al. Sulfuric acid particles and their neutralization by ammonia in the marine atmosphere. *Proc NIPR Symp Polar Meteor, Glaciol.* 1989. 2: 29– 40
- 9 Frank E R and Lodge J P. Morphological identification of airborne particles with the electron microscopy. *J Microsc.* 1967, 6: 449– 456
- 10 图梅著. 大气气溶胶. 王明星等译. 北京: 科学出版社, 1984. 122
- 11 Fan X B, Okada K, et al. Mineral particles collected in China and Japan during the same Asian dust-storm event. *Atmos Environ*, 1996, 30(2): 347– 351
- 12 John P T esta, John R. Stephense et al. Collection of microparticles at high balloon altitudes in the stratosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 98: 287– 302

## MORPHOLOGICAL FEATURE AND CHEMICAL COM- POSITION OF INDIVIDUAL PARTICLES IN THE TROPOSPHERE AND STRATOSPHERE

Xu Li Fan Xiaobiao Shi Guangyu

(*National Climate Center, Beijing, 100081*)

Iwasaka Yasunobu Okuhara Yasuhiko Hara Keiichiro

(*Solar Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, Nagoya, Japan, 464*)

Gong Zhiben Zhou Jun

(*Anhui Institute of Optical and Fine mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031*)

### Abstract

The collection of aerosol particles was carried out at Xianghe Scientific Balloon Observatory (39.45°N, 117°E), Hebei province, China during Augusts and Septembers of 1993 and 1994. The individual particles were collected on carbon- and Aluminium-coated films by a balloonborne impactor. A scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray analyzer (EDXA) was applied to analyze the particles' morphologies and elemental compositions. The compounds of particles were examined with a laser microprobe mass spectrometer (LAMMS).

Main results show as follows: (1) Irregular shape soil particles were frequently present-



ed in the free troposphere. And in the stratosphere, the major particles had "satellite structure", which had been recognized as typical sulfuric acid droplet. Ammonium sulfate particles were often identified in the low-mid troposphere. (2) The elements of Si, Fe, Al and S were dominant constituents in particles. There were some "Si-rich" mineral particles even up to 20 km. (3) Not so many "Ca-rich" particles were shown during the experiment period. This implied that the particles came mainly from the locality, not from desert and loess areas. (4) The elements of P and Ni were detected in particles. This is corresponding to the results of Beijing's particles collected near ground and Texas, American in 34 ~ 36 km, but the elements were not identified in Japan and American's particles collected in surface layer. (5) The compounds of individual particles contained mainly silicate, sulfate, nitrate and phosphate, and their changes with time and altitude were obvious. (6) It was found that the particles contained sulfate and nitrate or nitrate and phosphate meantime. It was difficult to comment this phenomenon. And the abundance values of nitrate, sulfate and silicate seemed bigger. (7) The chemical elements of particles were complex over Xianghe region.

**Key words:** Troposphere, Stratosphere, Particles morphology, Particles elemental composition and compounds.