

广州市大气颗粒物 PM_{2.5} 显微形貌、化学组成及其来源初探

周 莉¹, 石贵勇^{1,2*}, 付 宇¹, 关 瑶¹, 陈来国³

- (1. 中山大学海洋学院, 广东 广州 510275;
2. 广东省海洋资源与近岸工程重点实验室, 广东 广州 510275;
3. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要: PM_{2.5} 是近年来影响我国城市大气环境的首要污染物, 其成因机制复杂。本文采用扫描电镜和 ICP-MS 研究了广州市大气颗粒物 PM_{2.5} 的显微形貌及其化学组成特征, 并应用富集因子法进行源解析。结果表明, PM_{2.5} 的颗粒形态以无定形态为主; 主要物质表现为含 Fe、Mg、Al、K、Na 的硅酸盐组合, 具有道路扬尘、建筑施工排放等一次粒子特征; 单个无定形颗粒物能谱表现出硫酸盐 + 硝酸盐的组合特征, 为汽车尾气所排放的前体污染气体 NO_x 和 SO₂ 进入大气环境中, 在特定的物理化学条件下通过成核作用发生相态改变所形成的二次粒子。PM_{2.5} 中高度富集 Cd、Se、Zn、Cu、Pb、As 等重金属, 异常富集的 Br 主要为当地普遍使用的阻燃剂十溴联苯醚和拆解电子垃圾所致, 稀土元素的浓度在 0.022 ~ 0.582 ng/m³ 之间, 具有重稀土元素富集的特征。这些特征反映出广州市 PM_{2.5} 颗粒物的组成既有一次粒子, 也有二次粒子, 物质来源具有多重性。

关键词: PM_{2.5}; 显微形貌特征; 物质组成; 源解析; 扫描电镜; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: **文献标识码:** A

PM_{2.5} 是近年来影响我国城市大气环境质量的主要污染物, 其对人体健康的危害也日渐凸显^[1-4]。随着人们对 PM_{2.5} 危害认识的逐渐深入, 世界各国对 PM_{2.5} 的控制要求越来越严格。美国于 1997 年提出 PM_{2.5} 的质量控制标准, 中国在 2012 年颁布新的《环境空气质量标准》(GB3095—2012), 其中新增了 PM_{2.5} 的浓度限值。为深入了解 PM_{2.5} 的成因机制, 国内外学者对 PM_{2.5} 的质量浓度、化学组成、生理毒性和源解析等方面进行了大量研究, 取得了丰富成果^[5-9]。然而, 鉴于 PM_{2.5} 的成因机制较为复杂, 其源解析仍然是当前研究的重点和难点, 而 PM_{2.5} 化学组成研究又是源解析的重要基础。现有研究表明, PM_{2.5} 的化学成分包括无机成分、有机成分、元素碳等, 其化学组成较为复杂。不同化学组分的颗粒物对气候、健康和大气能见度的影响亦不相同, 这些影响还与化学成分在颗粒物内部和表面存在状态有关。此外, 不同来源的颗粒物, 其化学组成也不相同。因此, 颗粒物的化学组成在揭示 PM_{2.5} 的成因机

制和源解析方面具有重要意义。

目前在 PM_{2.5} 微量元素分析中, 早期的原子吸收光谱(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)技术已逐渐被当前的主流技术电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)所取代, 后者具有的多元素同时测定、优越的检测限、测定线性范围宽和分析速度快等强大功能越来越受到重视。然而, 目前所报道的 PM_{2.5} 微量元素测试项目仅为少数重金属元素^[10-12], 稀土元素测试结果偶见报道^[13]。前人研究结果表明, PM_{2.5} 中微量元素组成多达数十种, 获取系统全面的微量元素组成, 可以降低源解析的不确定性^[9]。与破坏样品结构的化学方法相比, 对单个大气颗粒物进行微区原位的类型、大小、数量、形态、颜色、光学性质、化学成分等特征分析, 可以更直观地鉴别颗粒物来源, 所得出的源解析结果比化学分析更具说服力。在此研究中, 透射电镜虽然能够提供最好的精度^[14], 但该仪器较为昂贵, 运行成本高。而带能谱的扫描电镜技术在矿物、材料分析方

收稿日期: 2016-01-10; 修回日期: 2016-05-15; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41373012); 广州市科信局应用基础专项节能环保项目(2013J4100115)

作者简介: 周莉, 在读硕士研究生, 主要研究方向为地球化学。E-mail: zhoul46@mail2.sysu.edu.cn。

通讯作者: 石贵勇, 博士, 讲师, 从事矿床地球化学方面的研究工作。E-mail: eessgy@mail.sysu.edu.cn。

面,已得到广泛应用,近年来在 $\text{PM}_{2.5}$ 研究中的应用已有报道^[15-16]。鉴于此,本文采用扫描电镜(SEM/ED)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术对广州大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 进行较为全面的研究,以期了解其形貌特征、主要化学组成、单个无定形颗粒物化学组成和微量元素特征,对大气污染物 $\text{PM}_{2.5}$ 源解析提供更多有价值的信息。

1 实验部分

1.1 样品采集及处理

采样地点位于广州市天河区华南环境科学研究所综合大楼 13 楼顶,采样高度距离地面约 20 m。使用采样流量为 16.7 L/min 的小流量采样器采样(TheromPratisol 2000, USA),采样介质为聚四氟乙烯滤膜(直径 47 mm, Whatman 公司, USA),从 2013 年 10 月 18 日至 10 月 22 日,约每 24h 取一个样,共采集 4 个样品,编号分别为 286、287、288 和 289。

将每一个样品平均分为四份,分别用于扫描电镜下颗粒物形貌特征、微区面扫描化学组成和单颗粒无定形体化学成分研究以及 ICP-MS 测试微量元素。

1.2 $\text{PM}_{2.5}$ 形貌特征和元素组成分析方法

1.2.1 扫描电镜分析样品形貌特征

为了解本 $\text{PM}_{2.5}$ 形貌特征、微区化学组成和单个无定形颗粒物主要化学成分,本文采用蔡司扫描电镜(型号为 SIGMA)并配有牛津能谱分析系统(型号: X-Max020)进行测试。

扫描电镜观察前的样品处理方法为先对剩余滤膜样品进行镀碳处理,然后剪取面积约 2 mm × 2 mm 的小片,用导电性能良好的碳胶布将其固定在样品台上,置于扫描电镜内进行观测和分析。

1.2.2 微量元素分析

$\text{PM}_{2.5}$ 中微量元素的组成分析是研究其成因机制的重要组成部分,前人研究表明, $\text{PM}_{2.5}$ 中微量元素的浓度水平除少数几个重金属元素在 (g/g 级, 大多数元素的含量仅为 ng/g 级, 要进行这样低含量的元素测定, 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)技术显然满足不了测定下限的要求, 本文采用 ICP-MS(型号为 Agilent 7700x, 美国 Agilent 公司)进行样品微量元素的测定, 测试工作在中山大学广东省海洋资源与近岸工程重点实验室完成。

样品采用微波消解法处理。取四分之一滤膜样品, 称重后放于聚四氟乙烯消解罐中, 分别加入 0.25 mL 硝酸、0.5 mL 氢氟酸, 加盖密封, 置于微波

消解仪中, 以 800 W、220℃ 的条件消解 3h 后, 于温度为 200℃ 的电加热板上蒸发至湿盐状, 为保证赶氢氟酸完全, 加入 0.5 mL 硝酸再一次蒸发至湿盐状, 加入 1 mL 硝酸, 以 800 W、220℃ 的条件再一次微波消解 30 min 复溶, 用超纯水转移液体至容量瓶中, 定容至 50 mL。用空白滤膜作相同处理进行空白对照。仪器工作参数为: 等离子体功率 1350 W, 冷却气体流量 15 L/min, 辅助气体流量 1.0 L/min, 雾化气流量 0.8 L/min, 采样锥孔径 1.0 mm, 截取锥孔径 0.8 mm, 测量模式: 跳峰, 扫描次数 50 次, 测量时间 50 秒。整个分析流程采用国家标准物质 GBW07401 和 GBW07402 进行质量监控。仪器检出限由 1% 的超纯硝酸空白溶液 12 次测定值的 3 倍标准偏差所对应的浓度值给出, 其值在 0.5 ~ 2.1 pg/mL 范围。方法测定限用与样品滤膜相同大小的空白滤膜 12 次测定值的 10 倍标准偏差对应值给出, 其值在 1.3 ~ 4.8 pg/mL 范围。方法检出限满足 $\text{PM}_{2.5}$ 微量元素测定要求。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜表征的颗粒物形貌特征

通过扫描电镜观察, $\text{PM}_{2.5}$ 的颗粒形态特征(二次电子图像)如图 1 所示。从表面形态上看, $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒大体可分为三大类: 少量体积较大的长条状、体积较小的立方体状及大量体积较小的无定形态。前者表征的是地表土壤和道路扬尘硅酸盐矿物颗粒, 以及烟尘集合体、飞灰等, 后者表征的是二次污染形成的 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒^[10-12]。该结果表明, $\text{PM}_{2.5}$ 的颗粒形态并不完全是粒径小于 2.5 μm 的规则形体, 而是具有统计特征的、代表空气动力学等效粒径的粒子群。

2.2 能谱分析 $\text{PM}_{2.5}$ 主要化学组成特征

为了解 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要化学组成, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 样品微区进行 6 幅 ED 化学组成面扫描分析, 结果显示 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要化学成分表现为含 Fe、Mg、Al、K、Na 的硅酸盐组合, 表现出地壳来源类元素组合特征, 为与扬尘有关的以固体颗粒物形式排放的一次粒子, 该结果与前人采用溶液化学分析结果相一致^[17-18]。其间, 有 S 谱峰出现, 表明样品中 S 的浓度较高(图 2A、B)。

为探讨 $\text{PM}_{2.5}$ 细颗粒物的化学组成及成因, 对 288 号样品中的 75 个 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物进行了 X 射线能谱检测(图 2C、D), 统计结果显示, 极大多数无定形态颗粒物无恒定元素化学组成比, 表现出硫酸盐 + 硝酸盐的组合特征。推测其形成机制可能为: 汽车尾气所排放的气态 NO_x 和 SO_2 进入大气环境中, 在特定的物

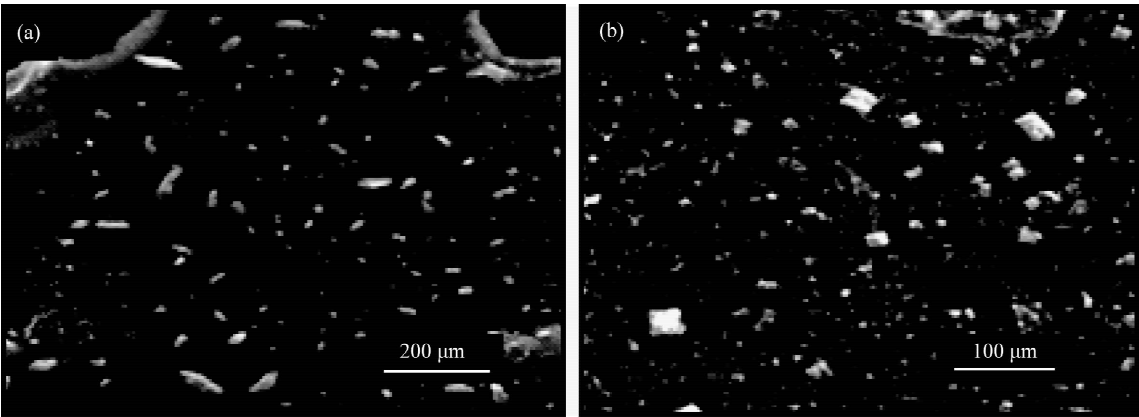


图 1 扫描电镜下 PM_{2.5}二次电子形貌图

Fig. 1 SEM secondary electron images of PM_{2.5}

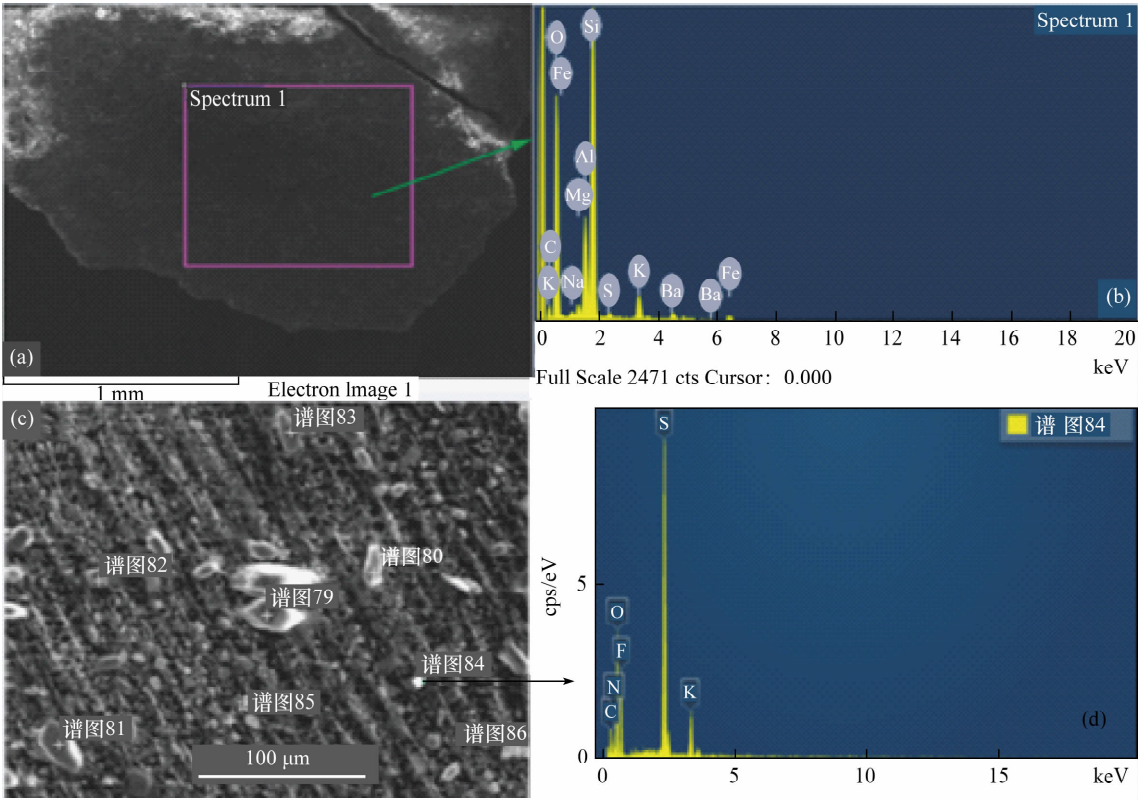


图 2 PM_{2.5}能谱化学组成图

Fig. 2 Secondary electron image and energy spectrum diagram of PM_{2.5}

(A) 面扫描区域; (B) 化学组成能谱图; (C) PM_{2.5}二次电子图; (D) 无定形颗粒物化学组成能谱图。

理化学条件下,通过成核作用发生相态改变而形成,为明显的二次污染效应形成的产物^[19-20]。该结果与前人用透射电镜研究结果较吻合^[10]。

2.3 PM_{2.5}中微量元素组成及来源解析

2.3.1 微量元素组成特征

应用 ICP-MS 测定 PM_{2.5} 中微量元素的报道虽然较多,但测试涵盖元素范围狭窄,仅为部分重金属

元素^[17-18],未能充分反映 PM_{2.5} 中总体微量元素组成特征。为了解广州市 PM_{2.5} 中总体微量元素组成特征,为源解析提供更多有效信息,在进行全质谱半定量检测的基础上,本文应用 ICP-MS 测试技术对样品中 44 个微量元素进行检测。从表 1 可以看出,样品中 Zn、Br 浓度较高,Zn 的含量范围在 196 ~ 241 ng/m³ 之间,平均值为 211 ng/m³;Br 的含量范围在

120 ~ 347 ng/m³ 之间,平均值为 202 ng/m³。Pb、Cu、As、Sb、Ti 等元素平均浓度值依次为 83.3、33.5、25.4、20.5、15.2 ng/m³;Bi、Ba、Cr、Cd、V、Se、Ni、Rb、Sn、Ga 等元素平均浓度值在 4.99 ~ 1.10 ng/m³ 之间;稀土元素平均浓度值在 0.582 ~ 0.022 ng/m³ 之间。

2.3.2 微量元素富集特征

为判别 PM_{2.5} 中标识性元素的来源,本文应用富集因子法对样品颗粒物中元素的富集程度进行探讨,进而判别其来源贡献。富集因子(EF)的计算公式如下:

$$EF_i = \frac{(C_i/C_r)_{PM_{2.5}}}{(C_i/C_r)_{背景}}$$

式中: C_i 为研究元素 i 的质量浓度; C_r 为参比元素的质量浓度。

考虑到土壤背景值中部分微量元素具有不同的化学活性以及与研究区 PM_{2.5} 的对应关系,本文采用 2012 年最新发表的广东省 A 层(表层)土壤背景平均值^[22];对于参比元素的选择,不同参比元素所计算的富集因子结果不同,所反映的污染信息也不同,一般选择化学性质不活泼、在土壤中较稳定、迁移性差且人为污染比较小的元素。综合考虑各方面因素,本文选择 Ti 作为参比元素,计算出标识性元素的富集因子(EF),数据见表 1。从表 1 可以看出,广州市 PM_{2.5} 中部分重金属元素的 EF 值介于 5.52 ~ 9250 之间,根据 EF 值可将大气 PM_{2.5} 中元素按富集程度分成四组:①EF ≥ 1000 为超高富集组,元素有 Cd;②100 ≥ EF ≥ 1000 为高度富集组,元素有 Se、Zn、Cu、Pb、As、Hg;③10 ≥ EF ≥ 100 为中度富集组,元素有 Ni、Cr、Mn;④EF ≤ 10 为轻度富集组,元素有 V、Co。

一般来说,如果某元素的富集因子 EF ≤ 1,说明该元素主要来源于土壤;如果 EF ≤ 10,说明颗粒物中该元素部分来源于人为污染,部分来源于土壤;如果 EF ≥ 10,则主要来源于人为污染^[9,11,16]。由此可知,超高、高度、中度富集组中的 Cd、Se、Zn、Cu、Pb、As、Hg、Mo、Ni、Cr 元素主要来自人为污染,轻度富集组中 Mn、V、Co 元素既有土壤来源,也有人为作用。

前人研究表明,Cu、Zn、Se、As、Sb、Bi、Cd、Pb 等元素是典型的城市环境污染元素。其中,Cd 的来源有三种途径:工业烟尘、燃煤和机动车尾气排放;Cu、Zn 主要来源于机动车刹车磨损排放;Se 和 As 是燃煤排放的特征元素;Sb 是催化裂解炼油厂的标识物;Pb 是汽车尾气排放的特征元素^[23-25]。近年来,虽然无铅汽油的使用在很大程度上减少了 Pb 对

表 1 广州市 PM_{2.5} 4 件样品中 44 个微量元素浓度 (ng/m³)
Table 1 The trace elements concentrations of four samples PM_{2.5} in Guangzhou

元素	含量 最小值	含量 最大值	含量 平均值	富集因子 (EF)	元素	含量 最小值	含量 最大值	含量 平均值	富集因子 (EF)
Ti	13.2	16.4	15.2	1	Ba	4.57	4.97	4.72	-
V	1.97	4.81	3.1	7.24	W	0.499	0.591	0.541	-
Cr	2.93	5.02	4.43	15.5	Hg	0.011	0.034	0.025	126
Mn	10.3	16.2	12.5	11.8	Tl	0.238	0.357	0.285	-
Co	0.153	0.351	0.233	5.52	Pb	74.9	93.7	83.3	424
Ni	1.70	3.47	2.38	31.5	Bi	4.38	6.40	4.99	-
Cu	23.9	59.2	33.5	533	Y	1.97	3.52	2.85	-
Zn	196	241	211	660	Zr	1.65	4.17	2.64	-
Ga	1.00	1.21	1.10	-	La	0.280	0.342	0.314	-
Ge	0.133	0.418	0.235	-	Ce	0.519	0.740	0.582	-
As	17.6	35.6	25.4	470	Pr	0.042	0.077	0.051	-
Se	2.47	3.64	2.97	914	Nd	0.155	0.546	0.278	-
Br	120	347	202	-	Sm	0.034	0.323	0.130	-
Rb	2.25	2.74	2.43	-	Eu	0.007	0.104	0.041	-
Sr	0.763	0.971	0.859	-	Gd	0.059	0.747	0.297	-
Mo	1.23	2.30	1.63	-	Tb	0.012	0.167	0.065	-
Cd	2.69	3.95	3.20	9250	Dy	0.067	1.180	0.466	-
In	0.097	0.129	0.110	-	Ho	0.014	0.225	0.089	-
Sn	1.30	2.78	2.07	-	Er	0.038	0.664	0.271	-
Sb	18.5	24.5	20.5	-	Tm	0.003	0.085	0.034	-
Te	0.226	0.681	0.381	-	Yb	0.033	0.508	0.198	-
Cs	0.364	0.508	0.413	-	Lu	0.004	0.057	0.022	-

注:富集因子计算中,土壤背景值单位除 Ti 为 %,其余为 mg/kg;土壤背景值中 Ti 取自文献[21],其余元素取自文献[22]。富集因子栏中“-”表示无对应元素土壤背景值。

环境的污染贡献。但是,研究表明,我国目前不同牌号无铅汽油中 Pb 的含量仍在 4 μg/mL 左右^[26],而 2013 年广州汽车保有量已突破 250 万辆,故汽车尾气排放对 PM_{2.5} 中 Pb 来源的贡献还是显著的。作为燃煤排放标识元素的 Hg,在本次测定的 PM_{2.5} 中也具有高富集特征。而作为重油燃烧排放的标识性元素 V^[27],其在 PM_{2.5} 中的富集因子很小。

Rb、Sr、Ba、Ti 是典型的亲石分散元素,本次测定的浓度与能谱面扫描 PM_{2.5} 所获得的主量元素 Si、Fe、Mg、Al、K、Na 一致表征了地面扬尘对 PM_{2.5} 的贡献。

2.3.3 稀土元素特征

稀土元素由于具有明显地球化学示踪作用而被广泛应用于岩石学、矿物学和矿床学研究中,而大气 PM_{2.5} 中稀土元素具有何种特征,本次研究仅作一初步探讨。广州市采样期间 PM_{2.5} 中稀土元素在大气中的平均浓度水平较低,仅为亚纳克级水平,各元素浓度差异较大,从高到低依次为 Ce、Dy、La、Gd、Nd、Er、Yb、Sm、Ho、Tb、Pr、Eu、Tm、Lu,其分布符合奥多-哈尔金斯定律,即原子序数为偶数的元素含量明显高于与其相邻的两个奇数元素。用富集因子法获得 PM_{2.5} 中各稀土元素富集特征如图 3 所示,稀土元

素表现出轻稀土元素轻度富集、重稀土元素中度富集的特征,表明轻、重稀土元素在 PM_{2.5} 的形成过程中存在分异现象,其成因机制有待进一步研究。

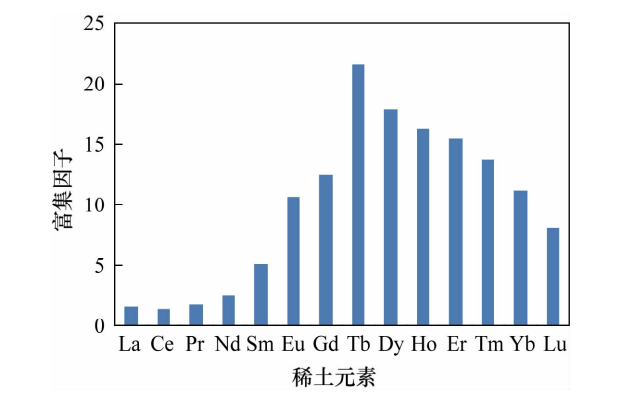


图 3 广州大气 PM_{2.5}中稀土元素的富集特征

Fig. 3 Enrichment factor values of REEs in PM_{2.5} in Guangzhou

2.3.4 PM_{2.5}中的溴

值得指出的是,广州大气 PM_{2.5} 中 Br 具有较高含量(120 ~ 347 ng/m³)。前人研究结果表明,广州大气多溴联苯醚(PBDEs)以十溴联苯醚(BDE-209)为主,占总 PBDEs 的 47.8% ~ 78.8%^[28-29],而十溴联苯醚是电子产品中所添加的主要阻燃剂,珠江三角洲地区是我国乃至世界电子/电器制造业基地之一,许多电子/电器产品中都有可能添加 PBDEs。此外,广州周边存在着亚洲规模最大的电子垃圾拆解区,在电子垃圾拆解过程中向大气环境所排放的十溴联苯醚(BDE-209)较为显著^[30]。鉴于此,本文认为 PM_{2.5} 中 Br 主要为当地电子/电器产品生产加工过程和电子垃圾拆解过程所致。这种现象在北京市 PM_{2.5} 中也有所显现^[31],需要加强对 Br 等 PBDEs 物质的监控与管理。

3 结论

扫描电镜在 PM_{2.5}微区形貌分析、一次粒子和二次粒子鉴别方面具有显著效果,而 ICP-MS 技术除具有在 PM_{2.5}中全面系统的微量元素元素测试能力之外,在 PM_{2.5}中元素赋存形态和同位素测试方面也有较大潜力,两种测试技术具有明显互补优势。扫描电镜和 ICP-MS 的联用对于深入了解 PM_{2.5}成因机制和源解析研究中将发挥越来越显著的作用。本文通过扫描电镜分析获得了广州大气 PM_{2.5}的二次电子图像和微区主要化学组成信息,识别出 PM_{2.5}中单个无定形颗粒物的化学组成表现出硫酸盐+硝酸

盐的组合特征,为汽车尾气所排放的气态 NO_x 和 SO₂在特定的物理化学条件下通过成核作用发生相态改变而形成,是二次污染效应形成的产物。PM_{2.5} 中 Cu、Zn、As、Se、Sb、Cd、Pb 具有高度富集的特征,主要来源于机动车刹车磨损、尾气排放和燃煤;Br 具有较高含量,为当地电子产品生产加工过程中和周边大规模电子垃圾拆解所排放的十溴联苯醚所致。此外,稀土元素具有轻稀土轻度富集、重稀土中度富集的特征,表明轻、重稀土元素在 PM_{2.5} 的形成过程中存在分异现象。

单颗粒源解析是未来颗粒物源解析研究的重要发展方向,本次研究结果为评价广州市大气颗粒物 PM_{2.5}的毒性、物质来源具有多重性提供了依据,对当地制定 PM_{2.5}污染控制政策具有借鉴作用。

4 参考文献

[1] 杨洪斌,邹旭东,汪宏宇,等. 大气环境中 PM_{2.5} 的研究进展与展望[J]. 气象与环境学报,2012,28(3):77-82.

Yang H B,Zou X D,Wang H Y,et al. Study Progress on PM_{2.5} in Atmospheric Environment [J]. Journal of Meteorology and Environment,2012,28(3):77-82.

[2] Mitkus R J, Powell J L, Zeisler R, et al. Comparative Physicochemical and Biological Characterization of NIST Interim Reference Material PM_{2.5} and SRM1648 in Human A549 and Mouse RAW264. 7 Cells [J]. Toxicology in Vitro,2013,27:2289-2298.

[3] Zhou S Z, Yuan Q, Li W J, et al. Trace Metals in Atmospheric Fine Particles in One Industrial Urban City: Spatial Variations, Sources, and Health Implications[J]. Journal of Environmental Sciences,2014,26:205-213.

[4] 郭新彪,魏红英. 大气 PM_{2.5} 对健康影响的研究进展[J]. 科学通报,2013,58(13):1171-1177.

Guo X B, Wei H Y. Progress on The Health Effects of Ambient PM_{2.5} Pollution [J]. Chinese Science Bulletin, 2013,58(13):1171-1177.

[5] Andrade M, Miranda R M, Fornaro A, et al. Vehicle Emissions and PM_{2.5} Mass Concentrations in Six Brazilian Cities[J]. Air Quality, Atmosphere and Health, 2012,5:79-88.

[6] Voutsas D, Samara C, Manoli E, et al. Ionic Composition of PM_{2.5} at Urban Sites of Northern Greece: Secondary Inorganic Aerosol Formation[J]. Environmental Science and Pollution Research,2014,21:4995-5006.

[7] Cao J J, Zhen X S, Chow J C, et al. Winter and Summer PM_{2.5} Chemical Compositions in Fourteen Chinese Cities [J]. Journal of the Air & Waste Management Association,2012,62(10):1214-1226.

- [8] Wang X H, Bi X H, Sheng G Y, et al. Chemical Composition and Sources of PM_{10} and $PM_{2.5}$ Aerosols in Guangzhou, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 119: 425 – 439.
- [9] 张延君, 郑玫, 蔡靖, 等. $PM_{2.5}$ 源解析方法的比较与评述[J]. *科学通报*, 2015, 60(2): 109 – 121.
Zhang Y J, Zheng M, Cai J, et al. Comparison and Overview of $PM_{2.5}$ Source Apportionment Methods [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(2): 109 – 121.
- [10] 冯茜丹, 党志, 黄伟林. 广州市秋季 $PM_{2.5}$ 中重金属的污染水平与化学形态分析[J]. *环境科学*, 2008, 29(3): 569 – 575.
Feng X D, Dang Z, Huang W L. Pollution Level and Chemical Speciation of Heavy Metals in $PM_{2.5}$ during Autumn in Guangzhou City [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(3): 569 – 575.
- [11] Al-Momani I F. Trace Elements in Atmospheric Precipitation at Northern Jordan Measured by ICP-MS: Acidity and Possible Sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(32): 4507 – 4515.
- [12] Mouli P C, Mohan S V, Balaran V, et al. A Study on Trace Elemental Composition of Atmospheric Aerosols at a Semi-arid Urban Site Using ICP-MS Technique [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(1): 136 – 146.
- [13] 帅琴, 杨薇, 胡圣虹, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定大气颗粒物中痕量稀土元素[J]. *分析科学学报*, 2005, 21(4): 375 – 377.
Shuai Q, Yang W, Hu S H, et al. Determination of Trace Rare Earth Elements in Air Particulate Matter by ICP-MS with Microwave Digestion [J]. *Journal of Analytical Science*, 2005, 21(4): 375 – 377.
- [14] 李泽熙, 邵龙义, 樊景森, 等. 北京市不同天气条件下单颗粒形貌及元素组成特征[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(9): 1546 – 1552.
Li Z X, Shao L Y, Fan J S, et al. Morphologies and Elemental Compositions of Individual Particles under Different Weather Conditions in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(9): 1546 – 1552.
- [15] 冯茜丹, 明彩兵, 刘晖, 等. 2011年秋季广州城区大气 $PM_{2.5}$ 微观形貌和粒度分布[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 1013 – 1018.
Feng X D, Ming C B, Liu H, et al. Microscopic Morphology and Size Distribution of $PM_{2.5}$ in Guangzhou Urban Area in Fall, 2011 [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4): 1013 – 1018.
- [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, 29(3): 202 – 207.
Dong S P, Liu T, Sun D Y, et al. Identification of Major Particle Classes in Guangzhou Aerosol by Scanning Electron Microscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 29(3): 202 – 207.
- [17] 朱倩茹, 刘永红, 徐伟嘉, 等. 广州 $PM_{2.5}$ 污染特征及影响因素分析[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(2): 15 – 21.
Zhu Q R, Liu Y H, Xu W J, et al. Analysis on the Pollution Characteristics and Influence Factors of $PM_{2.5}$ in Guangzhou [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(2): 15 – 21.
- [18] 崔明明, 王雪松, 苏杭, 等. 广州地区大气可吸入颗粒物的化学特征及来源解析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2008, 44(3): 459 – 466.
Cui M M, Wang X S, Su H, et al. Chemical Characters and Sources Identification of PM_{10} in Guangzhou Area [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2008, 44(3): 459 – 466.
- [19] Behera S N, Sharma M. Reconstructing Primary and Secondary Components of $PM_{2.5}$ Composition for an Urban Atmosphere [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2010, 44: 983 – 992.
- [20] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考[J]. *科学通报*, 2013, 58(13): 1178 – 1187.
Zhang X Y, Sun J Y, Wang Y Q, et al. Factors Contributing to Haze and Fog in China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(13): 1178 – 1187.
- [21] 中国环境监测总站编著. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 330 – 492.
China National Environmental Monitoring Centre. Elements Background Values of Soils in Chian [M]. Beijing: China environmental Science Press, 1990: 330 – 492.
- [22] 张山岭, 杨国义, 罗薇, 等. 广东省土壤无机元素背景值的变化趋势研究[J]. *土壤*, 2012, 44(6): 1009 – 1014.
Zhang S L, Yang G Y, Luo W, et al. Changes of Background Values of Inorganic Elements in Soils of Guangdong Province [J]. *Soils*, 2012, 44(6): 1009 – 1014.
- [23] Song X H, Polissar A V, Hopke P K. Sources of Fine Particle Composition in the Northeastern US [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 5227 – 5286.
- [24] Lim M C H, Ayoko G A, Morawska L. Characterization of Elemental and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compositions of Urban Air in Brisbane [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 463 – 476.
- [25] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, et al. Bioaccessibility and Health Risk of Arsenic and Heavy Metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and $PM_{2.5}$ in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 146 – 152.
- [26] Chen J M, Tan M G, Li Y L, et al. A lead Isotope Record of Shanghai Atmospheric Lead Emissions in Total

Suspended Particles during the Period of Phasing out of Leaded Gasoline [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39:1245 – 1253.

[27] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, et al. Source Profiles for Industrial, Mobile, and Area Sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational Study[J]. Chemosphere, 2004, 54 (2) :185 – 208.

[28] 陈来国, 麦碧娴, 许振成, 等. 多溴联苯醚在不同粒径大气颗粒物上的分布及总有机碳的影响[J]. 环境化学, 2010, 29 (3) :363 – 368.

Chen L G, Mai B X, Xu Z C, et al. Particle Size Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and the Influence of Total Organic Carbon [J]. Environmental Chemistry, 2010, 29 (3) :363 – 368.

[29] 陈来国, 麦碧娴, 许振成, 等. 广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比[J]. 环境科学学报, 2008, 28 (1) :150 – 159.

Chen L G, Mai B X, Xu Z C, et al. Comparison of PCBs and PBDEs Concentrations and Compositions in the Guangzhou Atmosphere in Summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28 (1) :150 – 159.

[30] 陈多宏, 李丽萍, 毕新慧, 等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚的污染[J]. 环境科学, 2008, 29 (8) 2105 – 2110.

Chen D H, Li L P, Bi X H, et al. PBDEs Pollution in the Atmosphere of a Typical E-waste Dismantling Region [J]. Environment Science, 2008, 29 (8) :2105 – 2110

[31] 杨雪, 刘大锰, 孙俊玲. 北京市大气 PM_{2.5} 中多溴联苯醚污染水平与来源分析[J]. 现代地质, 2010, 24 (2) : 355 – 361.

Yang X, Liu D M, Sun J L. Pollution Level and Source Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) from Atmospheric Matter PM_{2.5} in Beijing [J]. Geoscience, 2010, 24 (2) :355 – 361.

Preliminary Study on the Microscopic Morphology , Chemical Composition and its Source of PM_{2.5} in Guangzhou

ZHOU Li¹, SHI Gui-yong^{1,2*}, FU Yu¹, Guan Yao¹, CHEN Lai-guo³

- (1. School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Marine Resources and Coastal Engineering, Guangzhou 510006, China
3. South China Institute of Environmental Sciences, Guangzhou 510655, China)

Abstract: PM_{2.5} is the primary pollutants which influenced the urban atmospheric environment recent years, and its genetic mechanism is more complicated. The microscopic morphology and trace elements concentration of PM_{2.5} were determined in Guangzhou urban area in fall 2013, by using scanning electron microscope and inductively coupled plasma mass spectrometry, and the enrichment factor method is adopted to carries on the the source apportionment of PM_{2.5}. The results show that PM_{2.5} are composed of amorphousness fine particles mainly. Silicate combination containing Fe, Mg Al, K and Na are PM_{2.5}’s main chemical composition, having the first fine particles characteristics from road dust and building. A single amorphous particle’s energy spectrum diagram showed the combination characteristics of sulfate and nitrate, which they could be precursor pollution gases of SO₂ and NO_x from automobile exhaust emissions into atmosphere environment, in particular physical and chemical conditions, though the nucleation induced phase behavior change and formed secondary fine particles. Heavy metals were highly enriched in the PM_{2.5}, such as Cd, Se, Zn, Cu, Pb, As. Local widespread used deca bromine biphenyl ether as a flame retardant and a large number of E-waste dismantling is the main factor for abnormal enrichment of Br content in the fine particles, and the concentration of rare earth elements are between 0.022 to 0.582 ng/m³, with the characteristics of heavy rare earth elements enrichment in PM_{2.5}. These features reflect that the composition of PM_{2.5} not only are made up of primary particles, but also are made up of secondary particles, and its emission source has multiplicity, in Guangzhou urban area.

Key words: PM_{2.5}; microscopic appearance characteristics; chemical component; source apportionment; Scanning Electron Microscope; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry