

机动车源大气颗粒物表面形貌及元素含量分析

梅德纯^{1,2}, 袁银男¹, 梅丛蔚¹, 肖政臻¹

(1. 江苏大学 汽车与交通工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏省交通技师学院, 镇江 212028)

Analysis of Morphology and Element in Atmospheric Particulate Matters from Motor Vehicles

MEI Dechun^{1,2}, YUAN Yinnan¹, MEI Congwei¹, XIAO Zhengzhen¹

(1. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Jiangsu Jiaotong College, Zhenjiang 212028, China)

Abstract: Morphology box dimension and element contents of atmospheric particulate matters from motor vehicles in different regions were analyzed by using the field emissions scanning electron microscope (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and fractal theory. The results show that most of raw particulate matters from diesel engines are spherical and contain a great number of carbon and oxygen, and the particulate matters of small size are more agglomerative and therefore present greater box dimensions due to the large specific surface areas. The particulate matters of large size among those atmospheric ones collected from typical vehicle regions are prismatic and contain more calcium and silicon, which indicates there are many minerals and dust in big particulate matters. With the decrease in particulate matter size, the box dimension of each particulate matter from different sources increases.

摘要: 应用场发射扫描电镜及X射线能量光谱仪, 基于分形理论, 研究不同采集区域的机动车源大气颗粒物表面形貌盒维数及其元素构成特征。结果表明, 柴油机原排颗粒物大多呈球状, 主要元素为C和O, 粒径级较小的颗粒物粘结严重, 比表面积大, 形貌盒维数较大。粒径级较大的机动车扩散区域大气颗粒物呈现棱块状, Ca和Si元素含量逐渐上升, 表明大粒径级颗粒物中含较多的矿物和扬尘。对于不同源的颗粒物, 随着粒径级减小, 其表面形貌盒维数均逐渐增大。

关键词: 大气颗粒物; 机动车; 分形理论; 表面形貌; 元素

Key words: atmospheric particulate matters; motor vehicle; fractal theory; morphology; element

DOI: 10.13949/j.cnki.nrjgc.2019.02.008

中图分类号: TK421

文献标识码: A

0 概述

机动车源颗粒物是大气颗粒物(fine particulate

matter, $PM_{2.5}$)的重要来源之一, 严重威胁人类健康, 破坏空气环境^[1-4]。然而, 大气颗粒物的来源识别一直是当今的难题, 为有效识别出其中来源于机

收稿日期: 2018-06-01

修回日期: 2018-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51376095, 51506101)

Fund Project: National Natural Science Foundation of China(51376095, 51506101)

作者简介: 梅德纯(1976—), 男, 硕士生, 高级讲师, 主要研究方向为汽车排放控制与主动安全技术, E-mail: 497461273@qq.com;

袁银男(通信作者), 教授, 博导, 主要研究方向为内燃机工作过程、排放控制, E-mail: yuanyan@ujs.edu.cn.

动车尾气的部分,需要对机动车源大气颗粒物形貌与元素特征进行分析研究。

大气颗粒物(PM)成分及形成过程复杂,其表面形貌有较大的差异,其元素构成种类繁多。文献[5]利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)对在墨西哥蒙特利尔城区4个地区采集的当量直径小于 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)表面形貌进行表征,结果表明:富含C元素的颗粒物其表面形貌为球形和椭球形,大多源自汽油机与柴油机燃烧排放;富含Si与Ca元素的颗粒物,其表面形貌为棱柱形,大多源自矿物与飞灰。文献[6]对北京市区交通干线的大气颗粒物表面形貌进行研究,得出链状、絮状聚合物为C、O及S元素结合体,来源于机动车尾气排放。文献[7]在高速公路上分别采集轻型汽车和重型汽车的尾气排放颗粒物并进行元素分析,得出高速公路路边颗粒物样品中含有多种金属元素,如Fe、Zn、Ca、Mn和Pb等,这些元素部分来源于路面扬尘,主要来源于机动车燃料及润滑油。综上,依据颗粒物的表面形貌及内在元素构成特征能够大致推断其来源。

大气颗粒物形态不一,但相互之间却往往有着相似的形貌特征。为了探究复杂多样事物背后的关联,研究者们多采用分形理论来研究事物的自相似性,探索局部与整体的联系^[8-9]。文献[10]利用分形理论描述颗粒物形貌特征,计算得到某柴油机颗粒物的分形维数为 1.70 ± 0.13 。文献[11]对上海市不同区域的大气颗粒物表面形貌分形维数进行计算,结果表明,颗粒物表面越粗糙,越容易吸附有机物质,其分形维数越大。文献[12]采用光散射法计算了大气颗粒物表面形貌的分形维数,认为将大气颗粒物的研究从欧式空间拓展到分形空间是可行的。

本文利用场发射扫描电镜与X射线能量光谱仪,基于分形理论,研究机动车源大气颗粒物的表面形貌和元素构成,旨在探索颗粒物的形貌、粒径级和排放源之间的关联,从而为大气颗粒物机动车源识别提供参考依据。

1 试验与方法

1.1 颗粒物采集

本文的研究对象为机动车原排颗粒物及大气中的机动车源扩散颗粒物,包括柴油机原排颗粒物、发动机实验室排空烟囱大气颗粒物(主要污染源为柴油机)和超市地下停车场大气颗粒物(主要污染源为汽油机)。其中,柴油机原排颗粒物来源于一台某186F风冷柴油机以全负荷及怠速工况运行时所采

集到的颗粒物。发动机实验室排空烟囱大气颗粒物主要包含发动机性能试验时的燃烧颗粒物及大气中来源于其他区域的悬尘。该发动机实验室以开展柴油机性能试验为主,发动机排气经稀释后由气泵输送至实验室楼顶烟囱出口,扩散进入大气中。超市地下停车场大气颗粒物主要来自于普通小型汽油车低怠速尾气排放、汽车行驶引起的空气悬尘及地下半封闭室内的浮尘。该采集点离停车场收费卡口较近,车流量大,与地面有一定的距离,地面上其他污染源对其干扰较少。两处扩散区域采样时间均为10 h。由于发动机原排颗粒物粒径大部分在 $2.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下,在使用微孔均匀沉积式采样器(micro-orifice uniform deposit impactor, MOUDI)采集颗粒物时,选择 $[0.18, 0.32)\text{ }\mu\text{m}$ 、 $[0.32, 0.56)\text{ }\mu\text{m}$ 、 $[0.56, 1.00)\text{ }\mu\text{m}$ 和 $[1.00, 1.80)\text{ }\mu\text{m}$ 等4个粒径级的颗粒物作为研究对象。在各分级冲击器上,使用直径为47 mm、厚度为0.05 mm铝质滤膜收集特定粒径级颗粒物。颗粒物采集方案如表1所示。

表1 颗粒物采集方案

类别	方案	粒径级/ μm
柴油机原排颗粒物	1#	$[0.18, 0.32)$
	2#	$[0.32, 0.56)$
	3#	$[0.56, 1.00)$
	4#	$[1.00, 1.80)$
发动机实验室排空 大气颗粒物	5#	$[0.18, 0.32)$
	6#	$[0.32, 0.56)$
	7#	$[0.56, 1.00)$
	8#	$[1.00, 1.80)$
超市地下停车场 大气颗粒物	9#	$[0.18, 0.32)$
	10#	$[0.32, 0.56)$
	11#	$[0.56, 1.00)$
	12#	$[1.00, 1.80)$

1.2 扫描电子显微镜与X射线能量光谱仪

机动车源大气颗粒物表面形貌图由日立公司JSM-7800F场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)获取,其最大放大倍数为100万倍。将覆盖有颗粒物样品的铝膜剪成 25 mm^2 大小的矩形,用铂金均匀地喷洒在样品表面,随后将铝膜粘在同等大小的黑胶带平面上,放入仪器中进行扫描分析。机动车源大气颗粒物元素色谱图由FESEM配套的X射线能量光谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)获取。

1.3 分形盒维数计算方法

盒维数(box dimension)的计算原理^[13]为:在一个平面子集F中,首先需要虚拟出边长为 δ 的正方

形盒子,随着 δ 值的改变,分别统计出与 $\mathbf{F}$ 子集相交的不同大小正方形盒子的个数 $N_{\delta}(\mathbf{F})$ (这一步骤即为计盒维数)。当 $\delta \rightarrow 0$ 时, $N_{\delta}(\mathbf{F})$ 随着 $\delta \rightarrow 0$ 而增大的对数速率,实际上就是利用函数 $\log N_{\delta}(\mathbf{F})$ 比上 $-\log \delta$ 的斜率值来估计。

为计算机动车源大气颗粒物样品的表面形貌盒维数,首先利用 Matlab 软件将 FESEM 灰度图转化为二值图;然后提取图像中心区域的边界,得到颗粒物样品的轮廓曲线;再用 $k \times k$ ($k=2,3,\dots$) 个像素点的矩阵对二值图轮廓曲线进行划分,盒子遍历所有网格矩阵,即可统计出覆盖图像目标区域的所有网格数目为 N_k ;最后,将一系列“网格大小”与“非空网格数”的数据对,在双对数坐标平面内,以最小二乘法用直线拟合数据点 $(\log k, \log N_k)$,所得直线斜率绝对值 D_B 即为该二值图像的盒维数, R 为拟合优度。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物形貌分析

图 1 为柴油机原排颗粒物扫描电镜形貌图。由图 1 可见,柴油机原排颗粒物均成球状:两个较大粒径级颗粒物的轮廓清晰,颗粒物之间分散且成链状;而两个较小粒径级颗粒物的轮廓由于颗粒物之间粘结、凝聚而变得模糊不清。这是由于较小粒径级颗粒物表面吸附了大量有机组分,导致形貌不规则。

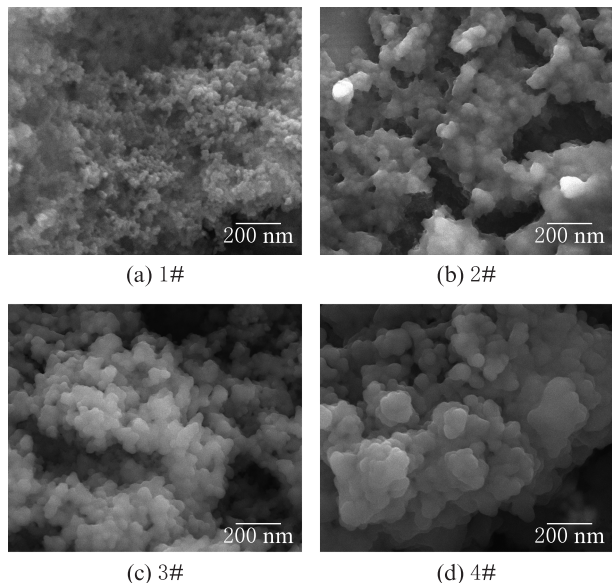


图 1 柴油机原排颗粒物 FESEM 形貌图

图 2 为实验室排空烟囱处采集的颗粒物扫描电镜形貌图。由图 2 可见:在两个较大粒径级颗粒物样品中,大多呈现有棱角的块状,主要组分为环境中的矿物尘;而在较小粒径级颗粒物样品中,含有较多微小的球状颗粒物,表明 $[0.18, 0.32) \mu\text{m}$ 、 $[0.32,$

$0.56) \mu\text{m}$ 小粒径颗粒物样品中含有较多来自柴油机燃烧产生的颗粒物^[14]。

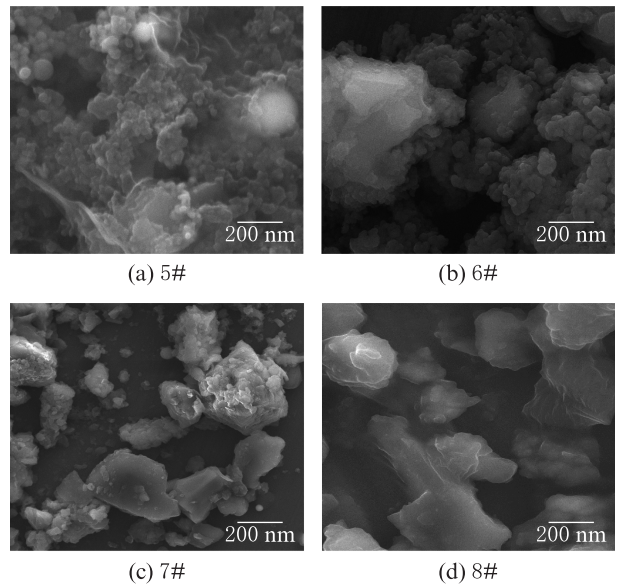


图 2 实验室排空大气颗粒物 FESEM 形貌图

图 3 为地下停车场大气颗粒物扫描电镜形貌图。由图 3 可见:在两个较大粒径级颗粒物样品中,与采集自实验室排空烟囱处的颗粒物一样,大多呈现棱块状,表明矿尘占主要部分; $[0.32, 0.56) \mu\text{m}$ 粒径级中的球状颗粒物比同粒径级实验室排空颗粒物少,这是由于在此粒径级中,由汽油机产生的颗粒物含量较低。然而,较小粒径级 $[0.18, 0.32) \mu\text{m}$ 颗粒物样品比同粒径级实验室排空颗粒物样品更细小且更加攒聚,这是由于地下停车场小粒径级颗粒物主要来自于汽油机的尾气排放,而与柴油机相比,汽油机的颗粒物在粒径级分布上更趋向于小粒径级。

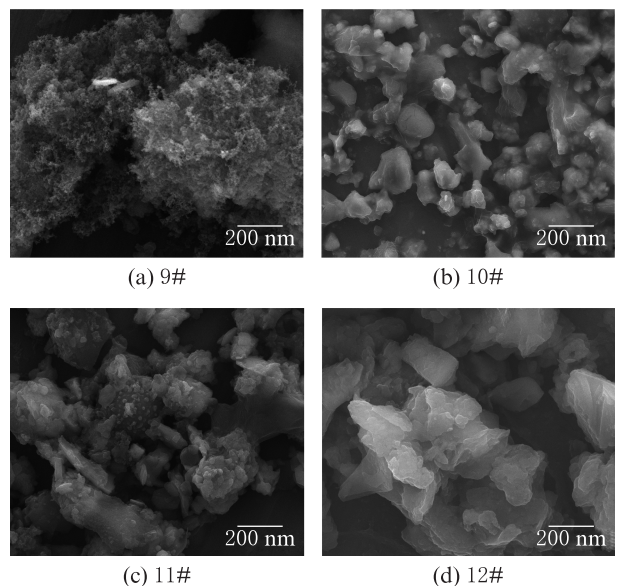


图 3 地下停车场大气颗粒物 FESEM 形貌结构图

2.2 分形盒维数分析

以柴油机原排 $[0.18, 0.32) \mu\text{m}$ 粒径级颗粒物 FESEM 形貌图为例,利用 Matlab 数字化图像处理功能将图像二值化和提取边界,如图 4 所示。盒维数计算图如图 5 所示。

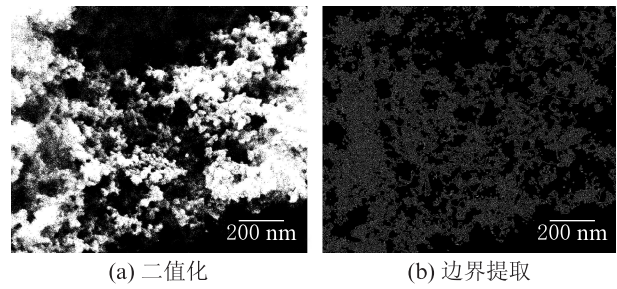


图 4 颗粒物图像二值化及边界提取图

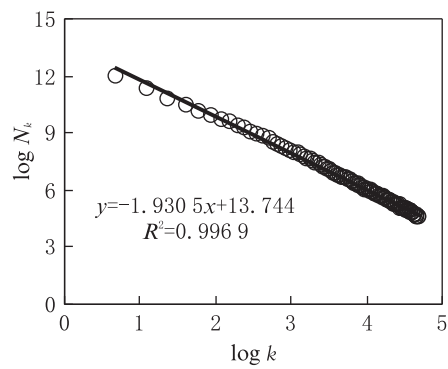


图 5 颗粒物盒维数计算示例

由图 5 可知,拟合直线公式中 x 为 $\log k$, y 为 $\log N_k$,根据盒维数定义,公式中的斜率负数为盒维数的值,即 1.930 5。应用 Matlab 软件计算得到不同源的颗粒物样品表面形貌的分形盒维数,其过程如表 2 所示。表 2 得到的 D_B 值即为各颗粒物样品表面形貌图的分形盒维数,列于图 6 中。由表 2 和图 6 可见,不同源机动车源大气颗粒物样品呈现同一规律:随着颗粒物粒径级增大,其表面形貌盒维数逐渐减小。这是由于粒径级越小的颗粒物比表面积大,颗粒物轮廓特征越复杂,因而其表面形貌盒维数越大。而来源于扩散区域的颗粒物,大多由大粒径矿物组成,其轮廓形状相对简单,因而盒维数较小。

在相同粒径级下,柴油机原排颗粒物表面形貌的盒维数较其他两个区域颗粒物表面形貌的盒维数更大。这是由于柴油机原排颗粒物主要是炭颗粒,分布于较小的粒径级,粒子外形复杂且吸附更多的可溶性有机组分,比表面积大,因而其表面形貌盒维数较大。

2.3 元素分析

图 7 为柴油机原排颗粒物元素色谱图。由于柴

表 2 不同采集源颗粒物表面形貌盒维数计算过程

方案	拟合直线	R^2	D_B
1#	$y=-1.9305x+13.744$	0.9969	1.9305
2#	$y=-1.8958x+13.599$	0.9962	1.8958
3#	$y=-1.8534x+13.418$	0.9956	1.8534
4#	$y=-1.8148x+13.267$	0.9896	1.8148
5#	$y=-1.9093x+13.657$	0.9958	1.9093
6#	$y=-1.8817x+13.540$	0.9957	1.8817
7#	$y=-1.8412x+13.372$	0.9937	1.8412
8#	$y=-1.8073x+13.086$	0.9921	1.8073
9#	$y=-1.9154x+13.680$	0.9971	1.9154
10#	$y=-1.8748x+13.510$	0.9958	1.8748
11#	$y=-1.8395x+13.299$	0.9930	1.8395
12#	$y=-1.7980x+13.182$	0.9933	1.7980

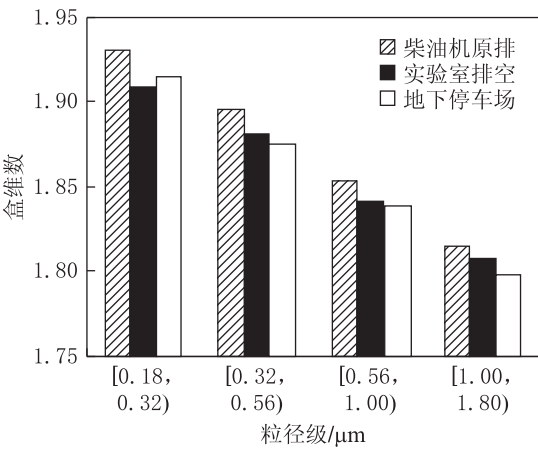


图 6 不同采集源颗粒物样品表面形貌盒维数

油机原排颗粒元素构成受粒径级影响较小,故只对一张柴油机原排颗粒图像进行元素分析。由图 7 可见,在能量 $0 \text{ keV} \sim 1 \text{ keV}$ 之间碳峰最高,表明柴油机原排颗粒物主要是含碳颗粒物,因而 C 元素成分含量最高,其他元素均来自于燃料添加剂及润滑剂。

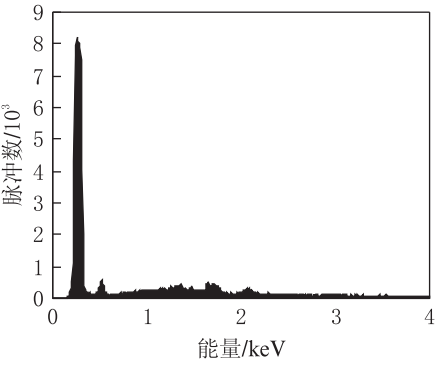


图 7 柴油机原排颗粒物元素色谱图

机动车源扩散区域的颗粒物元素主要包括 C、O、Si、S、Ca、Na、Fe、K 和 Al 等,其主要来源如表 3 所示。本文后续对 C、O、S、Si 和 Ca 这 5 种元素质量

百分比进行比较分析。

表 3 颗粒物中元素的主要来源

元素	主要来源
C	碳烟颗粒
O	不完全燃烧有机物和大气中氧化物
Si、Ca	大气近地表矿物质
S	燃料燃烧生成的硫化物
Al	滤膜铝膜主要成分
K	土壤灰尘
Fe	润滑油等添加剂

图 8 为实验室大气颗粒物主要元素质量百分比。可见随着颗粒物粒径级增大,C 元素含量降低。这是由于与大气颗粒物相比,柴油机燃烧排放颗粒物更趋于向小粒径级分布,因而在实验室排空稀释采样的样品中,柴油机颗粒物更多进入较小粒径级捕集器中,而大气中的大粒径颗粒物更多进入大粒径的捕集器里。随颗粒物粒径级增大,O 元素含量降低,一部分因素是柴油机颗粒减少,其他因素尚不明确。随颗粒物粒径级增大,Si 和 Ca 元素含量上升,这是由于大粒径颗粒物中含较多的扬尘,矿物元素较多。随颗粒物粒径级增大,S 元素含量降低,这是因为大粒径颗粒物主要来自于大气,含较少的硫化物。

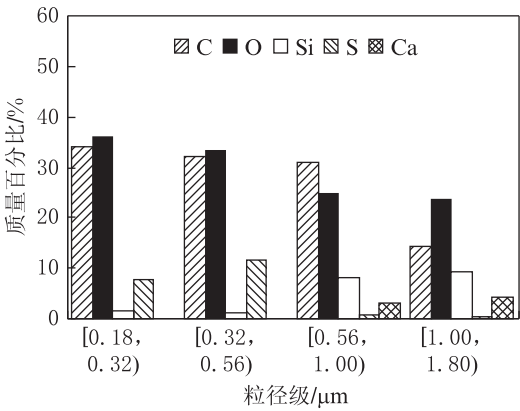


图 8 实验室排空大气颗粒物主要元素质量百分比

图 9 为停车场大气颗粒物主要元素质量百分比。可见:随着粒径级增大,C、Si、Ca 和 S 元素分布趋势与实验室排空大气颗粒物相同;但 O 元素含量却增加,可能的原因是地下停车场空气流通不畅,粒径级较大的大气颗粒物中含有较多的氧化物,此外汽车尾气排出较多气态污染物,与 OH 基、O₃反应生成二次颗粒物^[15];同粒径级下,停车场大气颗粒物的 S 元素含量较少,这是因为颗粒物样品主要来自于汽油机的排放,相对于柴油机而言,汽油机排放的颗粒物中 S 元素含量较低。

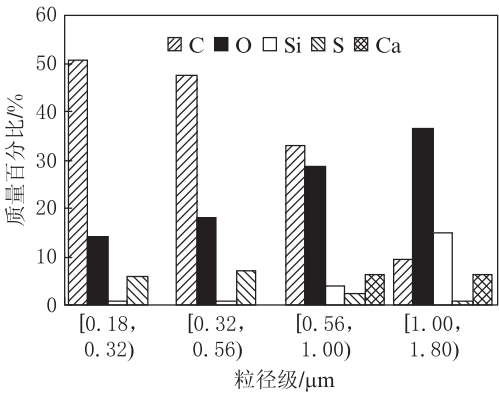


图 9 停车场大气颗粒物主要元素质量百分比

3 结论

- (1) 柴油机原排颗粒物大多呈球状,扩散到大气的颗粒物中,粒径级较大的颗粒物形状呈现棱角状,较小的颗粒物呈现球状。
- (2) 随着粒径级减小,不同采集源颗粒物表面形貌盒维数均逐渐增大。柴油机原排颗粒物表面形貌盒维数均大于扩散区域颗粒物盒维数。
- (3) 柴油机原排颗粒物元素中主要包含 C 和 O。机动车源扩散区域大气颗粒物随着粒径级增大,Ca 和 Si 元素含量逐渐上升,表明大粒径级颗粒物中含较多的矿物和扬尘。
- (4) 基于颗粒物的表面形貌、分形维数和元素分析的综合特征分析,可以为大气颗粒物的源识别提供有力的判据。

参考文献:

[1] GAO Y, YANG T T, JIN J. Nanoparticle pollution and associated increasing potential risks on environment and human health:a case study of China[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015,22(23):19297-19306.

[2] DORMAN S C, SUTCLIFFE K M, ABOURBIH J, et al. Inhalation of nebulized diesel particulate matter;a safety trial in healthy humans [J/OL]. Journal of Respiratory Medicine, <https://www.researchgate.net/publication/275064612>.

[3] 张超,夏淳,方俊华,等.汽油芳香烃含量对颗粒物排放及其微观理化特性的影响[J].内燃机工程,2018,39(1):8-14.

ZHANG C, XIA C, FANG J H, et al. Effect of aromatics on concentration and nanostructure of particulate matter from gasoline direct injection engine [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2018,39(1):8-14.

[4] 王建海,熊兴旺,于津涛,等.柴油机 DPF 后颗粒物排放研究[J].内燃机工程,2018,39(1):81-85.

WANG J H, XIONG X W, YU J T, et al. A study on diesel particle number emission downstream of DPF [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2018,39(1):81-85.