

西安市夏季空气颗粒物污染 特征及来源分析*

王红斌¹⁾, ** 陈杰²⁾ 刘鹤²⁾
张小曳¹⁾ 史宝忠³⁾

1) 中国科学院地球环境研究所, 西安 710054

2) 陕西省环境科学研究设计院, 西安 710061

3) 西安建筑科技大学环境工程系, 西安 710055

摘 要 大气颗粒物一直是西安市的主要污染物, 多年监测的 TSP 日均浓度值均超过国家二级标准限值 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。1996 年夏季在西安市南郊陕西省委党校设立监测点, 使用步进式时间序列自动采样仪对当地空气颗粒物进行了 4 天 24 小时连续采样, 使用 PIXE 对采到的 32 个样品进行元素分析, 每个样品分析出 14~16 种元素。各种元素浓度随时间变化趋势基本一致, 主要受气象条件的影响, 降雨对空气颗粒物各元素浓度有明显抑制作用。富集因子分析表明, 西安市空气颗粒物不仅受地壳物质的影响, 还受到一定程度人为污染的影响。元素浓度的因子分析表明, 西安市夏季颗粒物主要有 4 种来源: 地壳物质、有色冶炼、燃煤排放源和化工制药业。

关键词: 空气颗粒物; 时间序列分析; 因子分析

1 引言

西安市是中国大气污染最严重的城市之一, 而空气颗粒物又是西安市大气污染控制的重点, 西安市大气颗粒物日均浓度最高达 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。要经济有效地控制西安市大气颗粒污染, 就必须研究西安市大气颗粒物污染的特征, 弄清西安大气颗粒物污染的时间空间特性及西安市大气颗粒物的来源。

目前, 用于开发控制大气污染控制有两种模型: 大气扩散模型和受体模型。受体模型是 70 年代中期发展起来的一种模型^[1], 是根据在大气颗粒物监测点采集的样品来推断排放源的特征的模型, 其优点是不依靠污染源的排放清单, 就可以探查人们未发现的污染源, 另一个显著特点是比较简单易行, 不像扩散模型的使用需要进行大规模的气象观测。受体模型自 70 年代发展到现在已经比较成熟, 尤其是对于在大气中迁移比较稳定的元素及无机物。受体模型有多种方法, 一般是针对不同的研究问题灵活使用, 本文将利用 1996 年 7 月 27~30 日在西安市陕西省委党校采样的样品, 分析西安市夏季大气颗粒物污染的时空特征。

1999-09-20 收到, 1999-10-22 收到修改稿

* 陕西省自然科学基金资助项目

** 现工作单位: 陕西省环境科学研究设计院, 西安 710061

2 实验

2.1 大气颗粒物采样

1996年7月27~30日,使用日本NIKKOBO生产的步进式时间序列自动采样器,在西安市南郊陕西省委党校进行大气颗粒物采样,采样点设在一个高约15 m的楼顶上,四周无明显的颗粒物污染源。采样的步进时间间隔设置为2 h,采样膜是孔径为 $1\mu\text{m}$ 的Teflon膜(美国)。一个样品条宽34 mm,长256 mm,最多可采集36个样品。样品形状为直径4.7 mm的圆,两个样品圆心的距离为6 mm。采样器流量为 1 L/min ,使用前用标准流量仪校准。通过与TSP样品膜对比发现,样品粒径范围应属于较细粒子。在对样品元素数据进行统计分析之前,对样品的可靠性进行了检查。现场采样记录详细标记了采样过程中的问题包括流量、异常采样时段及操作人员的误操作,根据现场记录,在做统计分析时,除去因停电或仪器故障造成的有缺陷的样品外,共得到32个样品。

2.2 样品元素分析

收集的样品在北京师范大学 $2\times 1.7\text{ MV}$ 串列加速器上进行质子激发X荧光分析(PIXE),质子能量为2.5 MeV,束流强度为 $30\sim 40\text{ nA}$,束斑直径约为5 mm, Si(Li)控测系统的分辨率为175 eV。S-35多道脉冲高度分析器记录的特征X射线谱传到IBM-PC微机上用AXIL程序进行X射线能谱分析,得到了Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Pb等19种元素的浓度,但其中V、Cr、Br元素在所有样品的测量值均低于仪器检出线,Se和Pb元素仅在6个样品中检出。

3 分析与讨论

3.1 空气颗粒物元素浓度

表1是筛选出的西安市南郊采样点的空气颗粒物32个样品元素浓度的平均值及标准差。Al、Si、P、S、Ca和Fe等地壳元素浓度相对较高。各元素浓度的标准差和平均值在一个数量级上,如Si元素浓度的标准差为 $14.03\mu\text{g}/\text{m}^3$,约为平均值的56%,反映出元素浓度的日变化较大。与北京市1993年春季使用相同采样仪器和分析方法得到的北京市空气颗粒物元素浓度值相比较,北京市的氯元素浓度为 $2.73\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[2],远高于西安市的氯元素的浓度($0.38\mu\text{g}/\text{m}^3$),这可能与西安市深入内陆不易受海盐影响有关。

3.2 元素浓度的时间序列分析

图1是西安市空气颗粒物样品各元素浓度的时间序列曲线,图中纵坐标显示的元素浓度是根据(1)式经过标准化处理后的各元素无量纲浓度。

$$c_{\text{标准化}} = (c - c_{\text{平均值}}) / \sigma, \quad (1)$$

式中, c 是元素浓度, $c_{\text{平均值}}$ 是元素浓度的平均值 σ 是元素浓度的标准差。

表 1 1996 年 7 月 27~30 日西安市陕西省委党校空气颗粒物元素浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

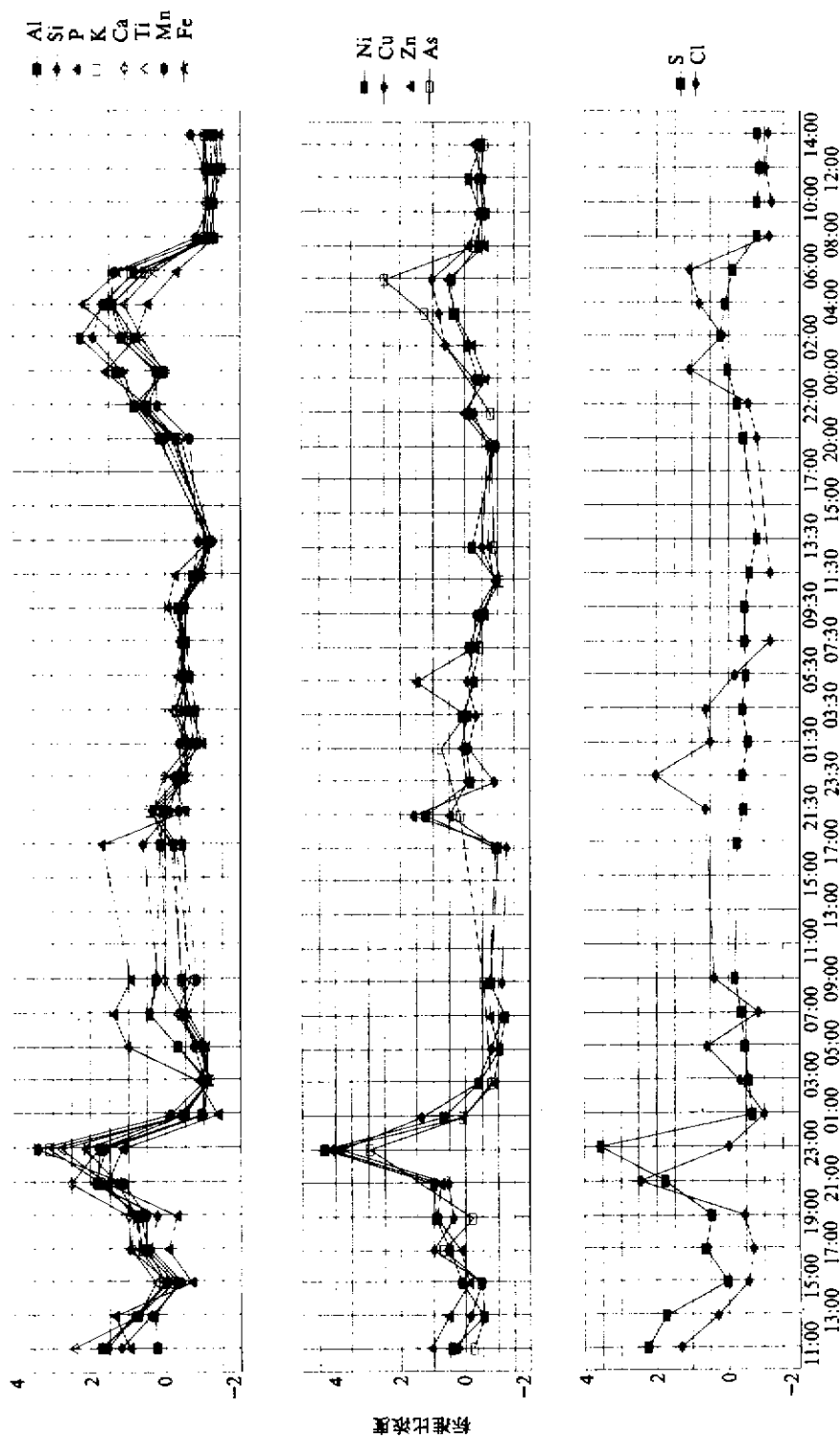
元素种类	平均值	标准差	最大值	最小值	c_a/c_b	超过检测线的样品数
Al	7.68	4.49	17.80	1.53	19.5	32
Si	24.81	14.03	51.93	5.11	18.4	32
P	3.08	1.62	5.84	0.64	36.8	32
S	3.16	3.18	14.54	0.44	24.1	32
Cl	0.38	0.25	1.00	0.13	21.2	30
K	1.28	1.00	4.37	0.16	14.2	32
Ca	5.40	3.69	14.62	0.67	13.6	32
Ti	0.26	0.22	0.86	0.03	13.0	32
Mn	0.14	0.07	0.36	0.06	38.4	32
Fe	2.78	1.93	6.98	0.53	13.1	32
Ni	0.16	0.10	0.58	0.04	61.5	32
Cu	0.18	0.08	0.49	0.02	63.5	32
Zn	0.35	0.25	1.40	0.09	41.8	32
As	0.18	0.17	0.73	0.59	29.2	25
Se	0.14		0.30	0.10		6
Pb	0.35		0.68	0.29		6

c_a 代表 7 月 30 日 06:00~08:00 下雨时的样品各元素浓度; c_b 代表 7 月 30 日 04:00~06:00 没下雨时的样品各元素浓度

图 1 中各元素浓度随时间变化规律基本一致, 说明城市下边界层各种污染物混合程度很强。从图 1 中看到, 在 7 月 28 日晚 21:00~23:00 各种元素浓度陡然上升, 达到整个监测时段最高值, 各种元素浓度约为监测时段浓度平均值的 2 倍, 这肯定是和当时大气的稳定状态有关, 可能的解释是在此期间城市夜间辐射逆温层发生爆发性湍流^[3], 形成所谓的“熏烟”效应, 上层聚集的污染物下洗, 造成地面颗粒物浓度增高。在 7 月 30 日凌晨 02:00~04:00 也发生了类似的情况。除此之外, 各种元素的浓度似乎昼夜没有明显的差别。

从图 1 还可看出, S 元素的浓度随时间的变化较其他元素为平缓, 说明 S 元素部分来自于 SO₂ 气体转变的二次硫酸根离子, 二次离子的形成需要一个过程, 起到平滑时间序列的作用。而氯元素由于化学性质比较活泼, 随时间的变化较为剧烈。

在整个采样时段中, 自 7 月 30 日早 6 时左右西安市开始下小雨, 到下午 14 时左右停止, 从图 1 中可以看出, 各种元素浓度在下雨时段急剧下降, 表明降雨对颗粒物的清洗作用是非常强烈的。从 7 月 30 日 06:00~08:00 的元素浓度与 04:00~06:00 的各元素浓度比值 (表 1), 可以看出, 土壤元素 K、Ca、Ti、Fe 浓度从晴天到雨天下降幅度最大, 约下降了 86%, 这是因为土壤、马路、街道几乎没有扬尘产生。虽然土壤元素 Al 和 Si 元素也富集于土壤中, 但燃煤排放源排放的大量 Al、Si 元素, 在大气中不会完全被清除, 故 Al、Si 下降幅度略低, 为 80%。值得注意的是, Ni、Cu 的下降幅度最小, 约为 33%, 可能是 Ni、Cu 元素的排放源主要是高空排放, 非扬尘产生的。S 和 Cl 元素浓度的下降幅度相当约为 75%~80%。虽然 S 和 Cl 元素也主要是高空排放源产生的, 但因为 S、Cl 元素在空气中主要以可溶于水的 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 离子形式存在, 故较容易被雨水清除。



7 月 29 日

图 1 西安市空气颗粒物样品各元素浓度的时间序列曲线

3.3 富集因子分析

富集因子分析是利用比较被研究的气溶胶组成与已知物质组成的相似性，来判断气溶胶是否源于该已知物质的一种方法。在本研究中根据黄土高原土壤元素组成¹⁾，以元素 Si 为参比元素，计算出各元素的富集因子

$$E = (\rho_i / \rho_{Si})_{\text{颗粒物}} / (w_i / w_{Si})_{\text{黄土}}, \tag{2}$$

其中， ρ_i 是 i 元素在空气中的浓度， ρ_{Si} 是 Si 元素在空气中的浓度； w_i 是 i 元素在黄土中的质量分数（%）， w_{Si} 是 Si 元素在黄土中的质量分数（%）。

图 2 为根据（2）式计算出来的各元素的富集因子值。从图 2 中可以看到，各元素的富集因子由小到大的顺序为 K、Ti、Ca、Fe、Si、Al、Mn、P、Zn、Cl、Ni 和 S。若以 P、Zn 为分界线，P 以前元素的富集因子数值较低，在零至十几之间，这些元素包括 K、Ti、Ca、Fe、Si、Al、Mn 和 P，可以认为它们主要来自于土壤。Zn 以后的元素有 Zn、Ni、Cl、Cu 和 S，这些元素的富集因子数值较高，可以认为这些元素主要来源于人类活动的污染，并且富集因子数值越大污染越严重。S 的富集因子数值高达 200，说明西安市煤燃烧的污染相当严重。

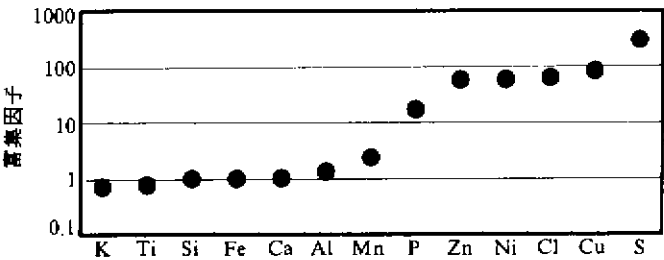


图 2 西安市颗粒物元素浓度富集因子

3.4 元素浓度的因子分析

因子分析的目的是找出能解释系统主要方差的最小因子数目^[4]。理论上，几个与重要排放源相联系的因子的方差较大，而余下因子的方差急剧减小。对西安市南郊采样点 32 个样品的元素浓度数据进行最大方差旋转的因子分析，计算结果列于表 2。表 2 中的数据表示元素与和其对应因子的相关系数。这 4 个因子的方差占整个数据组方差的 93%，其中第 1 个因子占 70%。

第 1 个因子与地壳元素 Al、Si、Ca、Fe 有很高的相关度，可以认为是代表影响采样点的土壤类排放源。第 2 个因子与 Ni、Cu、Zn、As 的相关程度很高，并且它们之间的相关性很好，故此因子可能代表西安市有色冶金工业的排放源。

第 3 个因子与 S 元素相关性较高，应该代表燃煤排放源。虽然有一部分 S 元素是以 SO₂ 气体转变形成的硫酸盐粒子形式存在的，S 元素和此因子的相关系数仅达到 0.639，但仍是这个因子中负载最高的元素。

第 4 个因子和 Cl 元素相关程度很高达 0.924，与其他元素相关性均较差，说明这个

1) 中国地质矿产部地球化学标准参考样研究组，地球化学标准参考样品（GSS1-8）的制备，1984

因子是代表含有 Cl 元素排放的特殊的源。从 Cl 元素浓度的时序图中可以看到, 氯元素浓度随时间变化比较剧烈, 因此不可能来自于远距离海洋运输来的海盐。根据西安市环境质量报告书 (1990~1995)¹⁾, 位于西安市西郊的化工厂和制药厂都有氯气排放, 所以第 4 个因子可能代表这些源的废气排放。

表 2 西安市南郊采样点元素浓度最大方差旋转因子分析

元素	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Al	0.941	0.202	-0.006	0.149
Si	0.959	0.160	0.074	0.196
P	0.833	-0.256	0.318	0.132
S	0.572	0.452	0.639	0.138
Cl	0.356	0.093	0.081	0.924
K	0.755	0.544	0.305	0.173
Ca	0.790	0.384	0.252	0.288
Ti	0.711	0.517	0.386	0.151
Mn	0.692	0.631	0.235	0.128
Fe	0.801	0.522	0.091	0.188
Ni	0.195	0.883	0.298	0.082
Cu	0.245	0.913	0.103	0.019
Zn	0.240	0.803	0.446	0.140
As	0.051	0.914	-0.143	0.052

4 结论

通过对西安市南郊地区夏季大气颗粒物的 24 小时的连续采样, 使用 PIXE 对采到的样品进行分析, 每个样品得到 14~16 个元素的浓度。采用时间序列分析、富集因子分析及因子分析的方法对样品元素的浓度进行了分析。时间序列分析显示, 影响西安市南郊的各种污染物在近地面层混合能力很强, 各元素浓度随时间变化规律基本一致。在午夜前后常有爆发性湍流发生, 伴随有很高的污染物浓度出现。降雨对抑制空气颗粒物有显著作用。富集因子分析表明, 西安市空气颗粒物不仅受地壳物质的影响, 还受到一定程度人为污染的影响。元素浓度的因子分析进一步表明, 西安市空气颗粒物污染可能受到 4 种颗粒物排放源的影响: (1) 地壳物质; (2) 有色冶炼工业; (3) 燃煤排放; (4) 化工制药工业。

参 考 文 献

- 1 Henry R. C., C. W. Lewis, P. K. Hopke, Review of receptor model fundamental, *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 1507~1515.
- 2 汪新福, 北京冬天大气气溶胶化学成分和粒度分布研究, 第六届全国气溶胶学术会议论文集, 1997, 106~110.
- 3 赵德山, 王明星等, 煤烟型城市污染大气气溶胶, 中国环境出版社, 1991.
- 4 Glen E. G., Receptor models, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, **22**, 1132~1142.

1) 西安市环境保护研究所, 西安市环境质量报告书 (1990~1995), 1995

Analysis on the Sources and Characters of Particles in Summer in Xi'an

Wang Hongbin¹⁾, Chen Jie²⁾, Liu He²⁾, Zhang Xiaoye¹⁾ and Shi Zhongbao³⁾

1) *Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710054*

2) *Shaanxi Institute for Environmental Science Research and Design, Xi'an 710061*

3) *Xi'an Architectural Technology University, Xi'an 710055*

Abstract Thirty-two aerosol samples were collected during July 27~30, 1996 at Dangxiao located in Xi'an southern suburban area. The samples were analyzed by PIXE which results in 14 to 16 element concentrations. Time series of element concentrations showed that their trends were similar, which indicated that pollutants emitted from local sources were mixed well in lower atmospheric boundary. Abrupt turbulence often occurred around mid-night, which caused higher pollutant concentrations. Enrichment analysis showed that atmospheric particle concentrations in Xi'an were not only influenced by crustal matters but also by man-made pollutants. Factor analysis for element concentrations further indicated that there have four main sources influencing Xi'an atmospheric particle concentrations: (1) crustal matters; (2) metallurgical industry; (3) coal combustion; (4) chemical and pharmacy industry.

Key words: atmospheric particulate; time series analysis; factor analysis