西南地区大气颗粒物中的人为来源元素 及与降雨中元素组成的关系

汪安璞 杨淑兰

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

根据西南地区城郊区和偏远地区1989年春秋季大气颗粒物中元素的浓度和地面土中元素的丰度探讨了颗粒物中元素的人为来源贡献率及地面土的元素污染情况。结果表明:硫在该地区的贡献率都在98%以上,其它元素随地区和季节的不同而各有差异。地面土基本上未受人为污染。根据大气颗粒物中14种元素的浓度及其可溶性元素的百分数,用差别因子比较了雨水与颗粒物中相应元素的关系,对雨水中元素可能的来源作了讨论。

大气中的元素大都以气溶胶颗粒物的状态存在于环境中,其来源有自然的和人为的两方面。在城乡区域环境中,前者有土壤、风砂和扬尘等,后者主要有工业排放物、汽车排气及燃烧化石燃料排入大气的颗粒物和烟气。其中含有大量亲石元素,还有许多有害元素如Pb,Tl,Sb,Cd,Cr,Se,S,Be,V,Ni,Zn等[1],它们是造成大气污染、生态危害的重要污染物。颗粒物中水溶性元素组分含量的多少,对降雨的化学成分及其酸碱性都有重要的作用。为此探讨大气颗粒物中人为来源的污染元素及其在不同地区、不同季节的人为污染贡献率,颗粒物中可溶性元素与雨水中元素浓度的关系,对控制人为污染源及了解该地区雨水中元素的来源与水溶性酸碱性元素对雨水的贡献等提供科学依据。

大气颗粒物中人为来源元素的探讨

1. 采样与分析

1989年 3 月27日至 4 月10日(春季)及 9 月24日至10月 9 日 (秋季) 在重庆市区 (环监所)、郊区太和,成都市区 (环科所)、郊区石羊,贵阳市区 (环科所)、偏远地娄关,用KB-120大气采样泵 (青岛崂山)进行了大气颗粒物的样品采集,共得样品105个。在各采样点100米周围不同位置采集地面土 3 一 4 份,混合处理成一个样品。颗粒物和地面土样品经前处理后,用电感耦合等离子体发射光谱分析了24种元素。所得各地区元素的平均浓度,列于表 1 一表 3 中 (检测限以下的元素均未列出)。

2. 西南地区地面土是否受人为污染影响的探讨

根据表 3 数据,用富集因子法[2]以Fe为参比元素求得各典型地区地面土中元素的富

表 1 大气颗粒物中元素的浓度 (μg/m³, 1989年春)

Table 1 Concentrations of elements in atmospheric particles (spring 1989)

Mn Na P Pb 0.22				I	Table 1	Concentrations	rations (of eleme	ents in at	elements in atmospheric particles (spring	c particles	s (spring	1989)	,		
# 13.3 0.08 10.7 0.05 5.37 2.04 0.22 10.7 0.29 0.24 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	剁	祇	A1		3a	Ça	Cu	Fe	Me			Na	P	Pb	S	Sr
業 5.7 0.08 5.1 0.02 2.91 1.09 0.02 11.2 0.20 0.20 0.22 0.23 0.23 0.22 0.23 0.22 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.20 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.23 0.21 0.20 0.23 0.21 0.20 0.23 0.21 0.20 0.23 0.21 0.21 0.20 0.21 0.21 0.21 0.21 0.20 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.22 0.21 0.21 0.21 0.21 0.21 0.2		出	13,3		80	10.7	0,05	5,37	2.04					0.24	16,28	0.07
中	చ	龄	5.7		80	5,1	0.02	2,91	1,09					0.20	4.20	0.03
日	Ħ	*	12,3		11	11,1	0.05	6,50	3,2(0.26	7.94	90.0
1	町	딾	5.6		17	11,3	0.01	3.95	2,97					0.19	96.6	0.04
(中央) (中央) (中央) (中央) (中央) (中央) (中央) (中央)			7.7		03	2,1	0.04	1.74	1,06					0.04	8.56	0.02
点 A1 Ba Ca Cu Fe Mg Mn Na Pb Pb 庆 5.9 0.07 9.5 0.10 1.65 1.13 0.05 86.3 132.1 0.08 4 華 5.9 0.06 9.5 0.08 3.72 2.05 0.07 99.6 57.9 0.28 11 香 6.4 0.06 9.5 0.08 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 香 16.4 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 A.6 0.05 16.4 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 A.6 0.05 16.4 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 A.6 0.05 16.4 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4				Ţ	2	表 2 Concentr	大气颗 tations o	粒物中ラ f eleme	亡素的浓度 nts in atr	ξ (μg/m³, nospheric	, 1989年春 particles	k) (autumn	1989)			
决 5.9 0.07 9.5 0.10 1.65 1.13 0.05 86.3 132.1 0.08 4.4 特 6.4 0.06 9.5 0.08 3.72 2.05 0.73 60.2 113.4 0.42 99.6 57.9 0.28 11 本 0.09 4.4 0.07 2.94 1.59 0.42 99.6 57.9 0.28 11 本 0.05 16.4 0.07 0.98 2.31 0.37 119.1 71.2 9.28 11 本 0.05 16.4 0.07 0.98 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 本 16.4 0.07 0.98 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 大 Albis Albis Abundance of elements of surface soil in southwestern areas 大 50680 771 15471 36 405 657 9534 682 79 大 50789 481 29556 4 34586 9144 642 10292	尹	祇	A1	Ba	Ca	ਹੈ 		Fe Fe	Mg	Mn	Na	A.	Pb	ß	Sr	Zn
幹 6.4 0.06 9.5 0.08 3.72 2.05 0.73 60.2 113.4 0.42 99.6 57.9 0.42 91.6 57.9 0.42 91.6 57.9 0.28 11 村 4.6 0.05 16.4 0.07 2.94 1.59 0.42 99.6 57.9 0.28 11 村 4.6 0.05 16.4 0.07 0.98 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 大 1 16.4 0.07 0.98 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 大 1 1 4 1 1 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 5 7 1 4 4 4 4 4 4 6 7 7 4 <td< td=""><td>H</td><td>出</td><td>5.9</td><td>0.07</td><td>9.5</td><td>0.1</td><td></td><td>. 65</td><td>1,13</td><td>0,05</td><td>86.3</td><td>132,1</td><td>0.08</td><td>4.33</td><td>0.07</td><td>0,36</td></td<>	H	出	5.9	0.07	9.5	0.1		. 65	1,13	0,05	86.3	132,1	0.08	4.33	0.07	0,36
業 3.9 0.09 4.4 0.07 2.94 1.59 0.42 99.6 57.9 0.28 1.1 有 4.6 0.05 16.4 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 東 16.6 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 東 A.6 0.07 0.68 2.31 a.6	松	幹	6.4	90.0	9.5	0.0		3,72	2,05	0.73	60.2	113,4	0.42	9,51	0.04	0,71
和 4.6 0.05 16.4 0.07 0.88 2.31 0.37 119.1 71.2 0.12 4 東3 南地区地面土中元素的丰度(ppm) Table 3 Abundance of elements of surface soil in southwestern areas 点 A1 Ba Ca Cu Fe Mg Mn Na Pp Pp 財 50680 771 15471 36 42264 10057 657 9534 682 79 財 39739 481 29556 4 34586 9144 642 10292 705 67 1 財 29163 747 8608 20 25694 4790 344 614 614 614 654 75 附 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	Ħ	*	3,9	60.0	4.4	0.0		,94	1.59	0.42	9.66	57.9	0.28	11,17	0.07	0.42
表 四南地区地面上中元素的丰度 (ppm) 本 3 西南地区地面上中元素的丰度 (ppm) 本 3 Al Ba Ca Cu Fe Mg Mn Na Pb 財 5680 771 15471 36 42264 10057 657 9534 682 79 財 39739 481 29556 4 34586 9144 642 10292 705 67 1 財 489 8831 13 32603 4146 440 9450 523 84 2 附 29163 747 8608 20 25694 47790 3410 614 654 75 附 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	₩	星	4.6	0.05	16,4	0.0		88*(2,31	0.37	119,1	71.2	0.12	4.68	0.05	0.84
点 A1 Ba Ca Cu Fe Mg Mn Na Pb 皮 50680 771 15471 36 42264 10057 657 9534 682 79 衛 39739 481 29556 4 34586 9144 642 10292 705 67 1 華 39116 489 8831 13 32603 4146 440 9450 523 84 2 和 29163 747 8608 20 25694 4790 341 23965 426 50 用 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75								f南地区J f elemen	地面土中ラ nts of su	亡素的丰度 rface soil	(ppm) in south	western 8	ıreas			
戌 50680 771 15471 36 42264 10057 657 9534 682 79 着 39789 481 29556 4 34586 9144 642 10292 705 67 1 羊 39116 489 8831 13 32603 4146 440 9450 523 84 2 利 29163 747 8608 20 25694 4790 344 23965 426 50 附 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	犁	- ₩	- VI	Ba	Ca	ບີ		Fe	Mg	Mn	Na	Ъ	Pb	S	Sr	Zn
指 39739 481 29556 4 34586 9144 642 10292 705 67 羊 39116 489 8831 13 32603 4146 440 9450 523 84 科 29163 747 8608 20 25694 4790 344 23965 426 50 附 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	H	出	50680	77.1	15471	36		2264	10057	657	9534	682	62	495	112	282
羊 39116 489 8831 13 32603 4146 440 9450 523 84 利 29163 747 8608 20 25694 4790 344 23965 426 50 日 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	烒	鹈	39739	481	29556	4T		4586	9144	642	10292	705	29	1105	160	275
和 29163 747 8608 20 25694 4790 344 23965 426 50 日本 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	柏	**	39116	489	8831	13		2603	4146	440	9450	523	84	2463	114	183
FB 20723 223 8241 77 44210 3470 1004 614 654 75	₩	柽	29163	747	8098	20		5694	4790	344	23965	426	30	423	164	385
	眩	罡	20723	223	8241	7.7		4210	3470	1004	614	654	75	7.78	52	439

集因子(EF)值,列于表 4. 从表中可知,各地区地面土EF值近于1的元素有 Al, Co, K, Mn, Ni, P, Sr, Ti和V等,表明它们与地壳组分的相对含量相近,可 认 为无人为污染的影响。在各地区Cd的EF都比其它元素要高(>20),表明已有一定程度 的 人为污染影响。其它元素只在某些地区有稍高的EF值(3-14),可认为大部分 地 区 地面土中这些元素基本上无人为来源,未受污染。

		2									
地点	Al	Ва	Ca	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	ĸ	Mg	,
重庆	0.7	2,1	0.5	30.9	1.0	8.0	0.7	1.0	1.2	0.6	
太和	0.7	3.4	0.5	20.4	0.9	0.7	1.1	1.0	1.1	0.4	
贵阳	0.3	0.6	0.3	15.2	1,1	1.6	1.0	1.0	0.7	0.2	
石羊	0.7	1.8	0.4	23.0	1.0	3,6	1.6	1.0	1.0	0.3	
成都	0.7	1.6	1.2	23.0	8.0	1.0	0.9	1.0	0.9	0.6	
地点	Mn	Na	Ni	Р	Pb	S	Sr	Ti	v	Zn	
重庆	0.8	0.4	0.8	0.8	7.2	2.3	0.4	1.1	0.9	4.8	
太和	0.7	1.6	8,0	8.0	7.4	3.2	0.8	1.2	0.9	10.7	
贵阳	1.2	0.0	8.0	0.7	6.5	3.4	0.2	1.7	1.2	7.1	
石羊	0.7	0.5	0.9	8.0	10.0	14.5	0.5	1.7	1.3	4.0	
成都	1.0	0.5	0.8	1.0	7.5	6.1	0.6	2.0	1.2	5.7	

表 4 西南地区地面土中元素的富集因子¹⁾ (EF)

Table 4 Enrichment factor of elements of surface soil in southwestern areas

1) 以Fe为参比元素

亦即,

3. 大气颗粒物中元素的人为来源贡献率

大气颗粒物中含量较高的一些主要组分元素,如Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Si, Zn 等亲石元素,它们常是化石燃料燃烧排放的烟尘或飞灰的成分,又与地壳、土壤组分相近,致使要区分颗粒物中元素的人为来源抑或天然来源、定量地给出它们的贡献率,有较大的困难。我们应用富集因子的原理,根据西南地区地面土中Al完全属天然来源这一依据,试探用元素相对浓度的关系,求算出该地区大气颗粒物中各元素人为来源的百分率,即元素的人为污染贡献率。此方法的要旨为。

- (1)以Al为参比元素,认为该地区颗粒物中的Al全部来自地面上,由此可算出地面土中各元素x对Al的相对浓度(x/Al)。)(见表 3)和颗粒物中各元素x 对 Al 的相对浓度(x/Al)。(见表 1 和表 2);
- (2) 如果颗粒物中的某元素 α 全部由地面土贡献,则它的相对 浓 度 比值应等于 1, 即:

$$(x/A1)p ÷ (x/A1)s = 1$$

$$(x)p = (x/A1)s • (A1)p$$
(1)

其中, $(x)_p$ 为颗粒物中元素x来自表面土那部分的浓度;

(3) 从颗粒物中元素的总浓度中扣除来自表面土的那部分浓度,即可得到来自人为来源那部分的浓度,由此可算出该地区颗粒物各元素(除AI外)中来自人为污染的元

素贡献率,其计算式(3)如下。

$$(x)_{A} = [(x)_{t} - (x/Al)_{s} \cdot (Al)_{p}] \cdot 100\%$$
 (2)

其中 $(x)_A$ 为来自人为来源元素x占颗粒物中该元素的百分率, $(x)_t$ 为颗粒物中元素x的人为与天然来源贡献的总浓度。

表 5 西南地区大气中人为来源元素的百分比(%, 1989年春)
Table 5 Percentage of anthropogenic elements in the atmosphere

of southwestern areas (spring 1989)

地点	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	s	Ti
重庆	0.0	62.1	82.4	0.0	0.0	21.7	76.8	37.6	91.4	99.2	57.1
成 都	8.1	17.2	97.5	0.0	0.0	0.0	87.0	51.5	95.3	96.3	15.4
石 羊	0.0	75.0	92.4	0.0	59.2	35.7	72.4	52.5	89.6	90.2	41.2
贵 阳	66.4	80.2	0.0	0.0	68.3	0.0	98.5	73.7	89.1	97.9	64.3
娄山关	0.0	0.0	27.5	0.0	0.0	0.0	98.6	0.0	31.9	96.6	0.0

表 6 西南地区大气中人为来源元素的百分比(%,1989年秋)

Table 6 Percentage of anthropogenic elements in the atmosphere

of southwestern areas (autumn 1989)

地点	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Р	Pb	s	Sr	Zn
重庆	65.5	81.0	96.0	0.0	0.0	0.0	98.7	99.9	88.3	98,7	81.4	90.9
成都	5 7. 0	49.5	99,2	0.0	27.8	85.7	97.2	99.9	97.4	98.1	26.7	93.7
石羊	65.2	1.08	98.1	0.0	74.2	89.5	99.1	99.9	97.0	97.8	83.8	95 .7
太和	66.3	91.7	95.2	0.0	67.2	85,5	96.8	99.9	93.6	98,6	47.8	92.8

根据 (1)、(2) 式,用表 1 一表 3 中数据计算,所得结果列于表 5 和表 6 中. 表中凡数值为零的元素,表明它们都无人为来源,而来源于表面土。其中Fe在春秋季各地区均来自表面土。各元素人为来源的贡献率随地区、季节有所不同,但不少元素在各地区春秋季的人为来源贡献率都在 80%以上。如 S (>98%),Pb (>88%),Zn (>91%),特别是重庆市区 S 的人为来源达99%,表明这些元素绝大部分来自人为污染。由于颗粒物中的 S 大部分集中在细粒中常以SO²-的形式存在,有较强的 迁移能力;以致在偏远的娄山关大气颗粒物中 S 97%来自外地人为污染源,而Pb只有32%,这可能因Pb的来源主要为汽车排汽⁽⁴⁾,而城市地面远距离扩散不易之故。总的看来,娄山关大气中只有少数元素 (Cu, Na, Pb, S)来自人为污染。市区和郊区由于局地人为污染源的不同,其贡献率亦有较大差异。如贵阳(市区)Ba, Ca, Mg 的人为贡献比其它地区都高得多 (>66%)。从季节上看,多数元素秋季的人为贡献率比春季大,其中 Ba, Ca, Cu, Mn, P较为明显,但S和Pb的贡献率在春秋季均在很高的同一水平上。

综上所述,西南地区表面土中除S和Pb在个别地区有一定程度的人为污染外,大部分地面土未受污染。大气颗粒物中S和Pb的人为污染贡献率最大,各地区均在90%以上。Ca,Mg,Na,Cu,P,Zn在许多地区有较高的人为来源贡献;但远离城市的娄山关,除S为96%以外,其它元素则较少受人为污染的影响。

大气颗粒物与降雨中元素组分的关系

1. 实验方法与结果

本工作主要从现场采集大气颗粒物和降雨雨水的样品,进行元素和离子的组分分析获得基本数据,进一步进行数据处理与分析。样品的采集为1989年9月23日至10月11日,在重庆市区(环监所)和农村区(太和)、成都市区(环科所)和郊区(石羊)。颗粒物的采集用KB-120大气采样泵(青岛崂山),Whatman 41滤膜,流量90L/min。雨水样品用聚乙烯塑料漏斗(直径50cm)盛接于聚乙烯瓶中,每场雨停后,将雨水过滤,滴加硝酸使其浓度达1%后保存,待分析。

颗粒物样品分两部分进行前处理。(1)取半张滤膜分析各元素的总量。使滤膜成小片,加硝酸、高氯酸和氢氟酸后置聚四氟乙烯坩埚内,放在密封不锈钢罐内,于烘箱中180℃加热 7h,即得溶液,稀释后待分析;(2)将另半张滤膜的碎片置烧杯内加去离子水、超声振荡三次,每次 10min,过滤后所得溶液即为可溶性(水溶性)组分,待分析。

前处理后的颗粒物和雨水样品(溶液)用电感耦合等离子体发射光谱(ICP, Jar-rell Ash 1155V型,美国)分析了24种元素。用离子色谱(IC, Dionex 10型,美国)分析SO²⁻,NO₃,Cl⁻,F⁻等。

根据上述方法获得西南地区大气颗粒物和雨水中元素的浓度结果如下。

(1) 大气颗粒物中元素浓度(总含量)和水溶性元素的浓度

根据降雨期间重庆市区11个样品,太和6个样品和成都市区8个样品,石羊5个样品所得各元素的平均浓度列于表7中(检测限以下及测定误差较大的元素未列出)。

根据颗粒物中水溶性元素所得各地点的平均浓度列于表 8。

表 7 大气颗粒物中元素的浓度 (μg/m³)

Table 7 Concentration of elements in atmospheric particles

地点	Al	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	S	Sr	Zn
重庆	5.9	0.26	9.5	0.10	1.65	1.13	0.05	86.3	132.1	0.08	4.33	0.07	0.36
太和	4.6	0.35	16.4	0.07	0.88	2.31	0.37	119.1	71.2	0.12	4.68	0.05	0.84
成都	6.4	0.18	9.5	0.08	3.72	2.05	0.73	60.2	113.4	0.42	9.51	0.04	0.71
石羊	3.9	0.14	4.4	0.07	2.94	1.59	0.42	99.6	57.9	0.28	11.17	0.07	0.42

表 8 大气颗粒物中可溶性元素的浓度 (μg/m³)

Table 8 Concentration of the soluble fraction of elements in atmospheric particles

地点		A:1	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	s	Sr	Zn
重庆		1.5	0.16	6.5	0.04	0.23	1.05	0.03	33.5	89.3	0.06	3.29	0.04	0.12
太和		1,1	0.29	10.9	0.01	0.22	1.71	0.09	30.9	55.1	0.04	3.63	0.04	0.23
成都		1.2	0.07	5.4	0.03	0.32	0.80	0.09	38.9	71.5	0.14	5.26	0.02	0.34
石羊	}	1.5	0.08	3.1	0.03	0.24	1.09	0.07	41.2	38.9	0.09	7.14	0.05	0.21

(2) 降雨雨水中元素的浓度

根据重庆市区7次降雨雨水的样品和太和5次、成都市区3次、石羊2次雨水样品分析其中元素浓度,并作雨量加权所得的平均浓度,列于表9。

表 9 降雨中元素的加权平均浓度 (mg/L)

Table 9 Volume-weighted mean concentration of elements in precipitation

地点	A1	Ba	Ся	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	S	Sr	Zn
重庆	0.22	0.02	17.8	0.005	0.23	0.89	0.02	0.21	0.05	0.03	5,19	0.20	0.16
太和	0.13	0.03	1.3	0.007	0.16	0.23	0.02	0.05	0.11	0.03	3.27	0.02	0.06
成都	0.24	0.17	2.0	0.002	0.36	0.09	0.02	0.07	0.07	0.04	4.22	0.05	0.84
石羊	0.13	0.02	17.6	0.001	0.13	0.58	0.01	0.01	0.06	0.01	1,58	0.19	0.32

2. 讨论

(1) 大气颗粒物中元素的浓度及水溶性部分所占的百分比

大气颗粒物中水溶性元素含量的多少与此元素的来源及其物理化学的特性有关。水溶性元素在降雨过程中与雨滴碰撞、吸收而使其化学组分复杂,并起酸化抑或中和(缓冲)的作用。由表 7 和表 8 计算出各地区大气颗粒物中各元素水溶性部分占该元素在颗粒物中总量的百分数,列于表10。

表 10 颗粒物中可溶性元素浓度的百分数 (%)

Table 10 Soluble fraction of elements in concentrations of the elements in particles

地点	A1	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	s	Sr	Zn
重庆	25.3	28,6	68.4	42.6	14.1	93.1	53.3	38.8	67.6	74.3	76.0	62.9	33,3
太和	23.0	50.0	66.4	23.0	24.9	74.0	24.5	26.0	77.3	34.9	77.5	73.8	26.7
龙都	18.9	44.4	57.3	18.9	8.6	39.2	12.4	64.6	63.1	33.9	55.3	63.2	48.8
石羊	38.8	45.8	70.5	38.8	8.2	68.5	17.4	41.3	67.1	33.5	63.9	65.3	49.5

由上表中13种元素的水溶性部分百分数可看出不同地区有所差别,但基本上可分为三类: 1) 水溶性最小的元素 (<35%) 有Fe, Mn, Al, Cu, 2) 水溶性 较大的元素 (大多>60%)有Ca, Mg, S, P, Sr, 3)水溶性百分数居这两者之间的有Na, Zn,Pb, Ba等。颗粒物中水溶性较小的元素大都来源于地壳、土壤⁽⁵⁾。据国外 报 道⁽⁶⁾,降雨中可溶性Fe为1.6—16.8%,Al为4.7—27.7%。表明这类元素对降雨的组分影响不是很大的。相反,水溶性较大的元素大多来源于人为污染,以致在不同地区其水溶性百分数的差异比前者大。值得注意的是如S (约72%),P (约68%),Mg (约68%),Ca(约66%)等元素的水溶百分比都很高,国外降雨中可溶性S在不同地区的范围为98—99%,Ca为95—98%⁽⁶⁾,比西南地区更高些。为进一步验证S的水溶性百分比,我们用同一份颗粒物样品分析其中总S量和SO²⁻(用IC分析,即为水溶性S),由此计算出 SO²⁻(以S计)占总S的百分比,其结果如表11。

表 11	颗粒物中SO₂¯和S的浓度

Table 11	Concentrations	of	SO2"	and	S	in	particles
THUIC II	COLL CITIZENTOLIO	01	\sim \sim $_{\rm A}$		~		P

地点	SO ₄ 2~ (µg/m³)	$S(\mu g/m^3)$	S (SO ₄ ²)/S (%)
重 庆	23.1	10,32	74.6
太 和	10.1	4.69	71.7
成 都	14.7	. 7.04	69.6
石 羊	21.3	9.56	74.3
贵 阳	20.9	9.32	74.7

此结果与上述所得水溶性S占72%,非常接近,表明西南地区颗粒物中水溶性S绝大部分以SO²形式存在。

(2) 降雨与颗粒物中元素的比较

为了解颗粒物中各种元素与降雨中相应元素的依存关系,采用差别因子 (discrimination factor, DF)^[7],来判别雨水中的元素是否来自颗粒物以及雨水中各种元素与颗粒物中的丰度比较。用Fe作为规一化元素,其计算表式为:

$$DF = \frac{(x_i/Fe)_R}{(x_i/Fe)_P}$$

其中 $(x_i/\text{Fe})_R$ 和 $(x_i/\text{Fe})_P$ 分别为雨水 (R) 和颗粒物 (P) 中i地点元素 x 对Fe的浓度 比值。如果DF值近于 1,则可认为雨水中元素 x_i 来源于颗粒物。根据降雨与颗粒物中元素 的浓度 (表 9 和表 7) 以及颗粒物中水溶性元素的浓度 (表 8),按上式计算得雨水对颗粒物中元素 (总量与可溶性)的DF值,分别列于表12和表13中。

表 12 降雨对颗粒物中元素的差别因子¹⁾ (DF)

Table 12 Discrimination factor of elements in precipitation/particle

地点	A1	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	s	Sr	Zn
重庆	0.3	2.1	13.4	0.3	1.0	5.6	3.1	0.02	<0.01	2.7	8.6	20.0	3.1
太和	0.2	5.7	1.4	0.7	1.0	2.1	5.2	0.01	0.01	4.5	7.8	3.6	1.7
成都	0.2	11.2	1.0	0.1	1.0	0.4	2.0	<0.01	<0.01	2.3	4.4	3.2	10.6
石羊	0.3	2.7	22.8	<0.1	1.0	6.3	2.2	<0.01	0.01	0.5	4.5	33.0	10.9

¹⁾ Fe 为参比元素

表 13 降雨对颗粒物中可溶性元素的差别因子¹⁾ (DF)

Table 13 Discrimination factor of the soluble fraction of elements in precipitation/particle

地点	A1	Ва	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	s	Sr	Zn
重庆	0.2	1.0	2.8	0.1	1.0	0.9	0.8	<0.1	<0.1	0.5	1.6	4.5	1.3
太和	0.1	2.8	0.3	0.2	1.0	0.3	1.4	<0.1	<0.1	0.8	1.5	8.0	0.7
成都	0.1	5.5	0.2	<0.1	1.0	0.1	0.5	<0.1	<0.1	0.4	8.0	0.7	4.5
石羊	0.2	1.3	4.7	<0.1	1.0	1.0	0.6	<0.1	<0.1	0.1	0.8	7.4	4.6

¹⁾ Fe为参比元素

从表12中,多数地区AI, Cu, Na和P的DF值均小于1,表明它们对雨水不会有很大的贡献。在成都及太和的Ca,太和的Zn其DF值均近于1,表明这些地区雨水中的 Ca、Zn主要来自颗粒物。其它各元素的DF值随地区而变化较大,在1—33之间的范围内波动,表明局地污染排放的元素对雨水组分有不同的影响。其中重庆和石羊的Ca和Sr有 DF 高值,重庆与太和S的DF值明显地高于其它地区,表明雨水中这些元素除颗粒 物 有贡献外,还有其它来源。将表13与表12中各元素的DF值进行比较可知,除Na、P以外,其它所有水溶性元素的DF值普遍降低2—5倍,大部分元素的DF值在0.1—5之间。其中水溶性S在各地区DF均近于1,在重庆与太和则分别为1.6与1.5,稍偏高;这表明西南地区雨水中的S包含了全部颗粒物的水溶性S,在重庆与太和则还另有其它S的来源,如雨水对SO2的吸收、溶入。其它水溶性元素在不同地区对雨水的影响是不尽相同的。由此揭示了西南地区颗粒物中水溶性S对雨水的作用在各地区是相同的,而碱性元素等在各地区则有不同的贡献关系。

综上所述,西南地区大气颗粒物中水溶性元素的含量随地区而有所不同。其中水溶性 S 在各地区占颗粒物中总 S 量均为70%左右,它可全部进入雨水中,其它一些元素在不同地区对降雨组分的贡献作用有较大的差别。

致谢:本工作过程中承四川省环科所、重庆市环监所和贵州省环科所的大力支持和热情帮助,深 表谢意。

参考文献

- (1) Natush D F S et al., 1974. Toxic Trace Elements: Preferential Concentration in Respirable Particles. Science, 183 (4121): 202
- [2] 汪安璞等, 1981。北京地区大气飘尘的化学特性。环境科学学报, 1(3): 220-233
- (3) Rahn K A,1981. The Mn/V Ratio as a Tracer of Large-scale Sources of Pollution Aerosol for the Arctic. Atmos. Environ., 15 (8): 1457-1464
- (4) Struempler A W, 1976. Trace Metals in Rain and Snow During 1973 at Chadron. Atmos. Environ., 10(1): 33
- [5] 汪安璞等, 1983. 北京大气颗粒物与地面土中元素的污染及来源初探。环境化学, 2(6): 25
- [6] Colin J L, Jaffrezo J L,1990, Solubility of Major Species in Precipitation, Factors of Variation, Atmos. Environ., 24A: 537-544
- 〔7〕山县登,1983。微量元素,人民卫生出版社

1990年10月30日收到。

ANTHROPOGENIC ELEMENTS OF ATMOSPHERIC PARTICLES AND THE RELATIONSHIP WITH THE ELEMENTAL COMPONENTS OF PRECIPITATION IN SOUTHWEST AREA

Wang Anpu Yang Shulan
(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Concentrations of elements in atmospheric particles in spring and autumn 1989 in southwestern areas and those of surface soil were analysed. The results indicate that element S from anthropogenic sources amounts to about 98% at all sites, with other elements having different percentages of anthropogenic contribution in different sites and seasons.

The concentration of 14 elements and their soluble fraction in atmospheric particles and precipitation was determined. Discrimination factor of elements was used for elucidating the relationship of an element in rainwater and the same element in particles. The possible sources of elements in rainwater are discussed.