

大气气溶胶含碳组分的来源研究 ——加速器质谱法*

邵 敏 李金龙 唐孝炎

(北京大学环境科学中心,环境模拟与污染控制国家联合重点实验室,北京 100871)

汪建军 郭之虞 刘克新 鲁向阳 李 斌 李 坤

(北京大学技术物理系,重离子物理所,北京 100871)

使用加速器质谱(AMS)技术进行了大气中气溶胶含碳组分的来源分析。对于北京近郊区采集的总悬浮颗粒物(TSP)样品,多元统计模式计算结果表明,TSP的最主要来源是土壤扬尘,对大气气溶胶的贡献超过了50%。然而,AMS技术分析结果显示,大气气溶胶的含碳组分与微量元素组分有十分显著的来源差异。北京(非采暖期)、湖南南岳镇和山东青岛的气溶胶含碳组分中,来自矿物燃料人为燃烧的贡献大约占70%,随着人为活动的增加,这一比例还会增加。

关键词 加速器质谱法 气溶胶 因子分析 来源识别

加速器质谱(AMS)技术^[1]是近年来发展起来的一门新兴的现代分析技术。这项技术采用原子计数的原理,成功地解决了低自然丰度的长寿命放射性核素(如¹⁴C)和稳定同位素的测量问题。与常规的衰变计数法和传统的质谱法相比,AMS法在提高测量灵敏度3—5个数量级的同时,所需的样品量(mg量级)和测量时间大大减少,从而使得获取一些重要元素的同位素信息并将其应用于环境科学领域研究的设想成为可能。

大气气溶胶是一种重要的大气污染物,在酸雨化学、全球温室效应和人体健康等方面均有不可忽视的重要作用,而气溶胶的粒子大小、化学组成和在大气化学中的各种效应都与其来源紧密相关,对其来源的研究是当前国际瞩目的重要课题^[2]。长期以来,大气气溶胶来源研究运用最多的是被称为受体模型的各种多元统计分析方法,包括富集因子法、聚类分析法、化学元素平衡法及各类因子分析法。其中,多元统计方法本身具有一定的局限性,而且从微量元素出发分析源类型、源的特征性不够充分,从而使得传统的多元统计分析方法带有一定的主观因素的影响。

与微量元素相比,碳组分在大气气溶胶中占有较大的比例,而且碳组分种类繁多,对大气中的各种过程和人体健康都有严重影响。¹⁴C是一个理想的生物来源示踪剂。全球主要能源如

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期:1995-07-03 收到修改稿日期:1996-06-17

石油、煤炭和天然气等矿物在燃烧过程中, ^{14}C 已衰变殆尽,因此这类源造成的排放是不含有 ^{14}C 的,只有与大气保持物质交换或不久前曾有过物质交换的物质才会含有 ^{14}C 。同时,由于碳循环过程的差异造成的碳同位素效应,使得不同的生态系统具有不同的碳同位素组成。分析大气样品和不同来源的环境样品的碳同位素组成,就可以对环境样品进行源的识别,并分析各类源对大气的贡献。在大气气溶胶中,微量元素组分和碳组分含量大致相同,然而其来源却不同,将它们结合起来开展研究具有重要的意义。本文旨在使用加速器质谱(AMS)技术进行大气中气溶胶含碳组分的来源分析。

1 大气气溶胶样品的采集

北京采样点设有两处,一处位于北京近郊区中关村的北京大学技物楼楼顶,楼顶较开阔,距地面10 m,附近无显著污染源。另一处位于东单王府井大街的中国社会科学院考古研究所图书馆的房顶,距地面约5 m,该处交通繁忙。外地采样点为湖南南岳镇和山东青岛市,分别代表我国内地和沿海的采样情况。

采样器选用 TSPM-1型大气总悬浮微粒采样器,北京地质仪器厂生产。该采样器可按100 μm 粒径进行切割采集 TSP。为了使多元统计分析结果与 AMS 技术的分析结果具有可比性,采用2台采样器采样。城区由于条件限制,只采用1台采样器。采样器取样时间参照参考文献[3]。另外,在北京城区选择开阔的裸露土壤采集地表土壤样品2个。

采样时间选择在1993年9—10月底和11月中旬—12月底,分别代表非采暖期和采暖期。另外,在天气发生持续大风期间,分别在城区和近郊区采集少量样品。

2 大气气溶胶来源研究的 AMS 技术

2.1 AMS 应用研究的基本方法和步骤

将 AMS 技术^[4]应用于大气气溶胶研究,可按以下步骤进行:采样→样品的处理→AMS 石墨靶制备→AMS 测定 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 同位素丰度→来源分析。

北京大学环境科学中心建立了一套 AMS 石墨靶制备装置^[5]后,利用北京大学1992年研

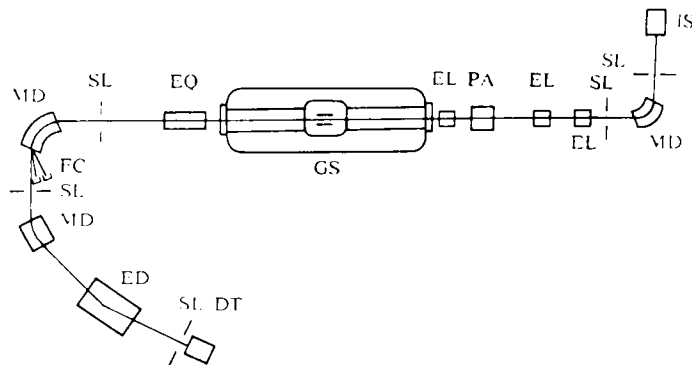


图1 串联加速器质谱计(PKUAMS)束线图

IS——离子源,MD——磁分析器,SL——分析缝,EL——单透镜,GS——气体剥离器,
EQ——静电四极透镜,FC——法拉第杯,ED——静电分析器,DT—— $\Delta\text{E-E}$ 检测器

制的串列加速器质谱计装置(图1)对大气气溶胶样品的碳组分进行了同位素丰度测量。

2.2 大气气溶胶样品中 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 的测定

AMS对 ^{14}C 的测定实际上是测定待测样品相对于标准样品中 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 的同位素丰度比(Per Modlal Carbon,以PMC表示),并扣除本底样品的测量值。表1列出了实验得到的中关村地区、东单地区在采暖期和非采暖期TSP的 ^{14}C 及湖南南岳镇、山东青岛市区TSP的 ^{14}C PMC值。其中,湖南南岳镇的样品采于1993年3月下旬,青岛样品采于1993年5月中旬,均为非采暖期。

表1 大气气溶胶样品中 ^{14}C 的PMC值

采样期	样品号	北京中关村	北京东单	湖南南岳镇	山东青岛
非 采 暖 期	1	38.8	19.1	38.5	31.8
	2	37.1	17.5		
	3	40.8	16.1		
	4	36.1			
	5	27.5			
	6	30.5			
	7	40.5			
	8	32.3			
采 暖 期	1	43.7	2.86		
	2	23.4	4.16		
	3	23.2	5.02		

要从表1中得到的大气气溶胶的 ^{14}C 值来估算各采样点中气溶胶含碳物种人为来源和天然来源的相对贡献份额,还需了解气溶胶排放源的 ^{14}C 组成情况。因此,对土壤(地表土)和煤炭样品进行了测定。煤炭样品中 ^{14}C 的PMC值为AMS的本底,表2列出了在北京、湖南南岳和青岛得到的总共4个土壤样品的 ^{14}C 测定结果。由于人为活动对大气 ^{14}C 水平造成的影响,现代大气 ^{14}C 的PMC值为122^[3],从表2可知,四个采样地区的表土 ^{14}C 值均与现代大气的有较大偏离,这表明表土中含碳物种有一部分来源于矿物燃料的燃烧,表土已经受到了一定程度的污染。

表2 表土样品中 ^{14}C 的测定结果

采样点	北京中关村	北京东单	湖南南岳镇	山东青岛
PMC值	79.6	62.2	63.2	61.2

2.3 大气气溶胶碳组分的来源分析

从含碳物种的角度出发,可将大气气溶胶来源分为生物源和矿石源两类。由于矿石源属“死碳”源,不含 ^{14}C ,因此这一类源排放含碳物种的 ^{14}C 的PMC值为0;而生物燃烧和植物排放等“活碳”源的 ^{14}C ,其PMC值可确定为120^[3],由此可计算出上面所得各样品中矿石燃料源和生物源的相对贡献(表3)。由表3可见,城区和近效区,采暖期和非采暖期,由AMS方法得到的含碳组分的生物源与矿石源贡献份额的差别是比较显著的。实验得到的所有大气气溶胶样品的含碳组分均以矿石燃料的来源为主,东单地区采暖期样品矿石燃料源的贡献最高,占到碳质

表3 北京中关村、东单、湖南南岳和山东青岛大气气溶胶含碳组分的来源贡献份额 %

样 品	中 关 村 非 采 暖 期								中 关 村 采 暖 期		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
生物源	32	31	34	30	23	25	34	27	36	20	19
矿石源	68	69	66	70	77	75	66	73	64	80	81

样 品	东 单 非 采 暖 期			东 单 采 暖 期			湖 南 南 岳	山 东 青 岛
	1	2	3	1	2	3		
生物源	16	15	13	2.3	3.5	4.3	32	27
矿石源	84	85	87	97	96	96	68	73

量的95%以上,而该地区非采暖期矿石源也占到85%左右。气溶胶的含碳物种中矿石源的份额如此之高,应引起高度重视。在中关村地区,非采暖期生物源排放约占 TSP 含碳物种的30%左右,这一比例与南岳镇(衡山下)和青岛(沿海点)的生物源份额相当。这三个地区代表南北、内地和沿海的差异,且样品均采自非采暖期,这反映出 TSP 中的碳组分主要受人为活动影响的特点。中关村地区在非采暖期 TSP 的矿石源份额较东单地区小,但仍为生物源份额的两倍,进入采暖期后,矿石源份额有所升高。值得指出的是,在中关村地区采暖期样品中,1号样品的矿石源份额较低,而且低于非采暖期的结果。其原因是该样品是在持续大风(风力4—5级)的条件下采集的,在这样的气象条件下,风砂扬尘的影响比较明显,从而使气溶胶中含碳组分的生物来源部分增加。这一结果也表明用 AMS 方法研究大气气溶胶来源是比较灵敏的。

3 结 论

应用加速器质谱技术(AMS)对大气气溶胶含碳组分的来源分析表明,在北京、湖南南岳和山东青岛的气溶胶含碳组分中,矿石源的贡献是主要的,而土壤对大气气溶胶含碳组分的贡献很小。因此,如何减轻矿物燃烧对大气的污染是环保工作值得重视的问题。

参 考 文 献

- 1 郭之虞,李 坤. 加速器质谱计的原理及其技术与进展. 原子能科学技术,1989,23(6):76.
- 2 唐孝炎. 大气环境化学. 北京:高等教育出版社,1990. 207—209.
- 3 陈宗良,张孟威,杨绍晋,等. 北京大气颗粒有机物的污染水平及其源的识别. 环境科学学报,1985,5(1):37—45.
- 4 邵 敏,李金龙,唐孝炎. AMS 方法在大气气溶胶来源研究中的应用. 环境科学学报,1996,16(2):130—141.
- 5 原思训. 加速器质谱仪(AMS)样品靶制备. 北京:科学出版社,1990. 64—70.

STUDY ON SOURCE IDENTIFICATION FOR CARBONACEOUS AEROSOLS—THE APPLICATION OF ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY

Shao Min Li Jinlong Tang Xiaoyan

*(State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control,
Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)*

Wang Jianjun Guo Zhiyu Liu Kexin Lu Xiangyang Li Bin Li Kun

(Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT

The study on source identification for atmospheric carbonaceous aerosols by accelerator mass spectrometry is described. For comparison, the source of trace elements in aerosols by multivariate analysis models is studied. For the samples collected in suburb of Beijing, the results by factor analysis show that the predominant TSP source was soil which contributes more than 50% to atmospheric aerosols. However, the AMS results demonstrate that carbonaceous aerosols have quite different emission sources. For carbonaceous aerosols of Beijing, Hunan and Shandong, the contribution to ambient particles from fossil fuel is nearly 70%, and as the man-made activities (such as coal-burning) increase, the fossil burning will have more contributions.

Key words AMS Aerosol Factor analysis Source identification