

doi:10.7515/JEE201505007

汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅遗址区的 微环境及气溶胶理化特征

贾文婷^{1,2}, 胡塔峰¹, 曹军骥^{1,3}, 李 库⁴, 李 华^{1,2,5}, 刘随心¹,
方其鸣¹, 李建东^{1,2}, 王昭允¹, 马 涛⁶, 王 翀⁶

(1. 中国科学院地球环境研究所 气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 西安交通大学 全球环境变化研究院, 西安 710049; 4. 汉阳陵博物馆, 西安 712038;
5. 秦始皇帝陵博物院 陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 西安 710600;
6. 陕西省文物保护研究院, 西安 710075)

摘要: 为评价汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅内文物保存大气环境的历史演变, 本研究于2013—2014年度冬夏两季, 对展示厅玻璃护围内(遗址区)、外(游客通道)的大气环境进行了监测与采样分析。结果显示, 玻璃护围内存在温、湿度的季节性波动; 遗址区PM_{2.5}质量浓度的夏季均值为18.4±4.6 μg·m⁻³, 冬季均值为28.0±18.9 μg·m⁻³, 遗址区与游客通道的I/O比值为0.62±0.23。仅在室外重度灰霾污染后, 遗址区浓度高于游客通道。遗址区内气溶胶偏酸性, 冬季酸性强于夏季。PM_{2.5}各化学组成中有机物所占比例最高(42%~51%), 二次无机离子(SO₄²⁻与NO₃⁻、NH₄⁺之和)夏季占PM_{2.5}的37%, 冬季占23%。遗址区内的文物依然面临微环境波动、气溶胶酸性和水溶性组分的物理与化学风化威胁。

关键词: 汉阳陵; 微环境; 大气细粒子; 化学组分

中图分类号: X823; X831 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2015)05-0307-10

Characterization of microclimate and aerosol inside the Display Hall of Burial Pits at the Hanyangling Museum

JIA Wen-ting^{1,2}, HU Ta-feng¹, CAO Jun-ji^{1,3}, LI Ku⁴, LI Hua^{1,2,5}, LIU Sui-xin¹, FANG Qi-ming¹,
LI Jian-dong^{1,2}, WANG Zhao-yun¹, MA Tao⁶, WANG Chong⁶

(1. Key Lab of Aerosol Chemistry & Physics, Chinese Academy of Sciences (KLACP), Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
4. The Yang Mausoleum of the Han Dynasty, Xi'an 712038, China;
5. Key Scientific Research Base of Ancient Polychrome Pottery Conservation, SACH, Emperor Qin Shihuang's Mausoleum Site Museum, Xi'an 710600, China;
6. Shaanxi Provincial Institute for the Conservation of Cultural Heritage, Xi'an 710075, China)

Abstract: To characterize the evolution of air quality inside Display Hall of Burial Pits at the Hanyangling Museum, microclimate conditions and chemical compositions of PM_{2.5} inside (archaeological site) and outside (visitor passway) the glass enclosure were investigated during the summer and winter in 2013—2014. Obvious seasonal variations of indoor temperature and relative humidity were observed. The summer and winter PM_{2.5} mass concentration were 18.4±4.6 μg·m⁻³ and 28.0±18.9 μg·m⁻³ respectively. The PM_{2.5} mass Indoor/Outdoor (I/O) ratio between the archaeological

收稿日期: 2015-04-22

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAK14B01); 国家自然科学基金项目(41271480)

通讯作者: 胡塔峰, E-mail: hutf@ieecas.cn

site and visitor passway was 0.62 ± 0.23 during the two campaigns. After a heavy haze pollution, the I/O ratio was larger than 1. The acidities of $PM_{2.5}$ particles were higher in winter than those in summer. Organic materials predominated in $PM_{2.5}$ samples (42%~51%). Secondary water soluble ions, including SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ were abundant in indoor $PM_{2.5}$ samples, accounting for 37% in summer and 23% in winter. Compared with 2007—2008 sampling campaign, objects inside glass enclosure were still facing with the potential hazards from microclimate fluctuations, physical and chemical weathering from indoor aerosols.

Key words: Hanyangling Museum; fine particulate matter; microclimate; chemical composition

大气环境问题是造成文物和古迹损害的一项重要因素(边归国和马荣, 1998), 大气中对文物影响最大的是气溶胶、酸性气体、大气微生物, 以及室内温度和湿度的变化等(Brimblecombe, 1990; Nazaroff et al, 1993; Oddy, 1994; Camuffo, 1998; Bernardi et al, 2000; Tétreault, 2003; Daher et al, 2011)。博物馆内的微气候条件频繁波动会导致文物的物理风化(Camuffo et al, 2001; Pavlogeorgatos, 2003), 此外大气颗粒物沉降到文物表面, 某些化学组成和形貌会遮盖文物细节, 或改变文物表面吸湿性, 导致对文物材质的化学侵蚀(Vaughan and Wogelius, 2000)。

阳陵是西汉景帝刘启(188 BC—141 BC)与其皇后的合葬陵园。汉阳陵博物馆帝陵外藏坑保护展示厅于2006年建成并向公众开放, 展示厅使用中空镀膜电加热玻璃幕墙将文物遗址区和游客参观区分隔在两个截然不同的温、湿度环境中(刘克成, 2012), 是我国遵照国际人类文化遗产保护准则和遗址文物保护的通行办法建造的第一座全地下遗址博物馆(肖莉等, 2005)。同国内其他大型城市一样, 伴随着城市化和工业化的发展, 人口近850万的西安市也面临严峻的区域大气污染问题(Huang et al, 2014)。汉阳陵博物馆距离西安市中心约20公里, 周边人为和自然来源大气污染物的时空变化复杂。博物馆西南方向直线距离约1公里的大唐渭河热电厂是其周边最大的大气污染点排放源。陵园紧邻高速公路等线排放源, 此外, 陵园被众多面排放源环绕, 包括耕地、果园、菜地和村庄等农业源、生物质燃烧排放源, 以及泾河工业园等。

展示厅采用全封闭玻璃围护结构的初衷是为了能够隔绝室外污染物的渗入, 并使文物保存环境避免温、湿度的剧烈变化影响。然而, 展示厅向公众开放后不久, 遗址区的隔离环境内文物和土遗址表面仍出现了明显的白色结晶盐返碱现象。2007年开始, 中国科学院地球环境研究所分析了

帝陵外藏坑保护展示厅内局部风化返碱结晶盐产物的化学组成, 并对遗址区内和室外大气环境进行了季节性监测, 发现大气污染物与土壤以及文物本身发生缓慢的化学反应, 在文物表面形成了可溶的结晶盐类物质(杨雅媚等, 2009)。本研究于2013—2014年度的冬夏季, 分别在汉阳陵帝陵外藏坑遗址保护展示厅玻璃围护内的遗址区和玻璃围护外的游客通道进行了大气环境的监测与采样分析, 以评价文物保存环境的历史演变。

1 实验部分

1.1 样品采集与实时监测

本研究在汉阳陵帝陵外藏坑遗址保护展示厅玻璃围护内的遗址区和玻璃围护外的游客通道, 各设置一个大气环境监测采样点, 玻璃围护内采样点位于遗址区#15与#16丛葬坑之间的夯土隔梁上, 玻璃围护外采样点位于游客通道过厅北侧, 具体位置如图1所示。夏季采样监测时间为2013年9月13日至2013年9月28日, 冬季监测时间为2013年12月25日至2014年1月7日。

游客通道和遗址区两个采样点分别监测实时温度、相对湿度和 $PM_{2.5}$ 质量浓度, 并采集 $PM_{2.5}$ 滤膜样品。温度和相对湿度由Q-trak(TSI公司, 7575X型, 美国)空气质量检测仪记录, 温度传感器的检测范围为 $0 \sim 60^\circ\text{C}$, 精确度为 0.1°C ; 湿度传感器的检测范围为 $5\% \sim 95\%$, 精确度为 0.1% 。Dust-trak气溶胶质量浓度测量仪(TSI公司, 8532型, 美国)记录 $PM_{2.5}$ 的实时质量浓度, 测量范围为 $0.001 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。便携式气溶胶采样器(Airmetrics公司, MiniVol TAS型, 美国)在 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速下, 将 $PM_{2.5}$ 颗粒物采集至直径为47 mm的石英滤膜上(Whatman公司, Clifton NJ, 美国), 返回实验室进行化学全组分分析, 采样时长为24 h。采样期间, 气溶胶采样器的空气动力学粒径切割器用去离子水每天超声清洗, 借助BIOS Defender 500质量

流量计校正采样流量。冬季监测期间, 遗址区内增加光学颗粒物粒径谱仪 (TSI 公司, OPS-3330 型,

美国), 设置 15 个粒径测量 $0.3\sim 10\ \mu\text{m}$ 粒径段内气溶胶的粒子数量浓度。

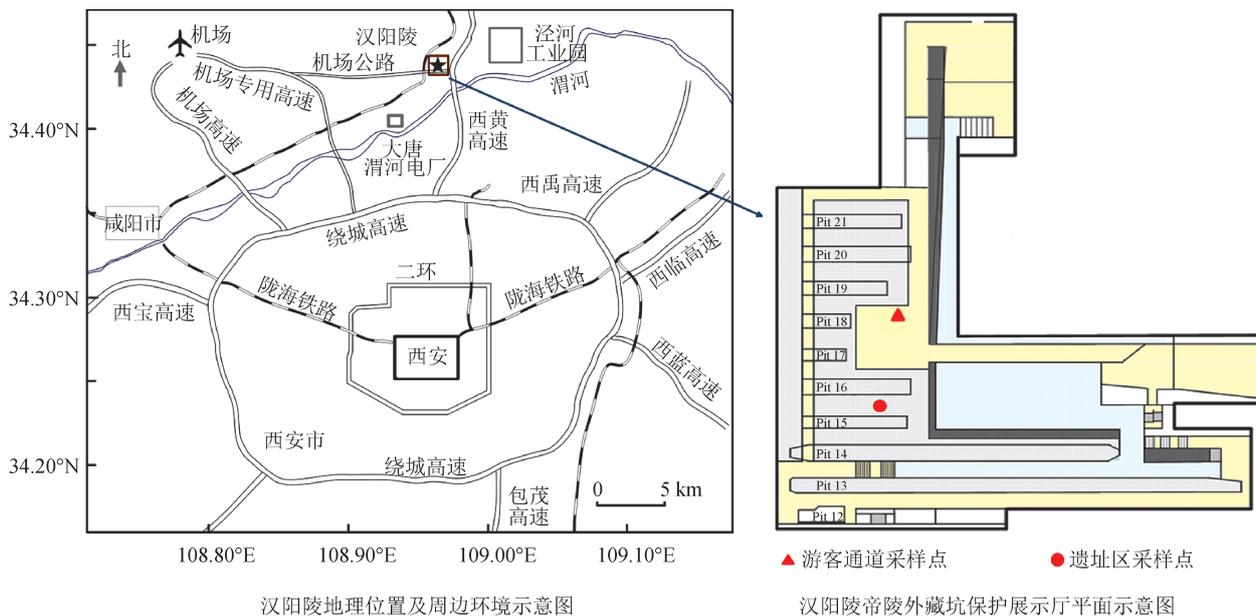


图 1 汉阳陵遗址的地理位置及帝陵外藏坑保护展示厅玻璃护围内、外的采样布点
Fig.1 Locations of the Hanyangling Museum and sampling sites inside and the outside glass enclosure of the Display Hall of Burial Pit

1.2 离线分析

石英滤膜上 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分析使用灵敏度为 $\pm 1\ \mu\text{g}$ 的微电子分析天平 (Sartorius Microbalance, ME5-F 型, 德国) 进行称量, 每次称量前将石英滤膜于温度 $20\sim 23^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $35\%\sim 45\%$ 的恒温恒湿箱内静置 24 小时, 采样前和采样后均至少称重两次。切取 $0.5\ \text{cm}^2$ 石英滤膜, 借助热-光碳分析仪 (Thermal/Optical Carbon Analyzer) (Atmoslytic 公司, DRI Model 2001 型, 美国), 采用基于 IMPROVE A 协议的热光反射法测定样品中有机碳 (Organic carbon, OC) 与元素碳 (Elemental carbon, EC) 的含量。切取石英滤膜的 $1/4$ 用于水溶性无机离子的测定, 滤膜经超声振荡、过滤 (孔径 $0.45\ \mu\text{m}$) 后, 使用 Dionex-600 型离子色谱 (Dionex 公司, 美国) 的 AS 11-HC 分析柱检测 6 种阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}), 用 CS 12A 分析柱检测 5 种阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 的质量浓度, F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 检出限为 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 检出限为 $15\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 检出限分别为 $0.9\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.26\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.65\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.42\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.65\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。切取石英滤膜的 $1/4$,

借助能量色散 X 射线荧光光谱分析仪 (EDXRF) (PANalytical B. V. 公司, Epsilon 5 型, 荷兰) 定量分析样品的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 大气微环境

表 1 为遗址区内外的微环境本次监测数据以及历史数据统计, 结果显示 2013—2014 年度遗址区内的相对湿度值比杨雅媚等 (2009) 于 2007 年的监测结果降低了 $19\%\sim 21\%$, 董俊刚等 (2014) 于 2010 年 1 月至 3 月在汉阳陵遗址区相对湿度的监测结果比本研究的冬季监测值高 8.5% 。上述 7 年间的监测历史数据显示, 遗址区内的大气相对湿度呈逐年下降趋势。在 2013—2014 采样年度的夏季和冬季均表现出以下规律: 玻璃护围内外的相对湿度差异显著, 遗址区夏季相对湿度比游客通道高 $20\%\sim 30\%$, 冬季比游客通道高 $38\%\sim 55\%$ 。与游客通道相比, 遗址区表现出低温高湿的微气候状态, 遗址区季节内的温度和湿度波动更小, 即玻璃围护的存在对维持遗址区内微环境的季节内稳定有显著作用。

表1 遗址区内外的微环境历史记录
Tab.1 Temperature and relative humidity records inside and outside glass enclosure in the Display Hall of Burial Pit, Hanyangling Museum during sampling campaigns in 2007—2014

时间	温度 (°C)		相对湿度 (%)		监测地点	参考文献
	均值	范围	均值	范围		
2007年5月	21.4	-	96.6	92.0~99.0	遗址区	杨雅媚等, 2009
2010年1—3月	16.2	15.0~20.0	83.8	44.2~88.5	遗址区	董俊刚等, 2014
2013年夏	25.4±0.4	24.5~25.9	79.2±1.7	73.0~82.2	遗址区	本研究
2013年冬	14.0±0.3	13.5~14.8	75.3±0.7	73.3~76.5	遗址区	本研究
2013年夏	25.6±0.6	23.6~26.5	57.2±7.3	43.2~67.7	游客通道	本研究
2013年冬	15.9±0.4	15.0~17.0	29.2±3.6	21.3~38.1	游客通道	本研究

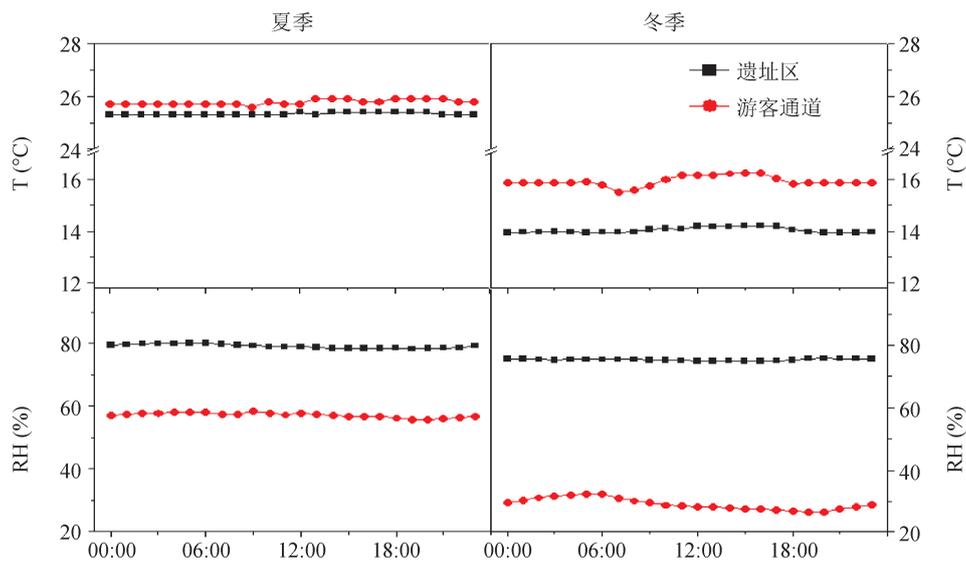


图2 汉阳陵 2013—2014 年夏、冬两季温度和相对湿度日内变化图

Fig.2 Diurnal fluctuations of air temperature, relative humidity inside and outside glass enclosure in the Display Hall of Burial Pit at Hanyangling Museum during the summer and winter sampling campaigns in 2013—2014

图2为2013—2014年度冬、夏两季汉阳陵遗址博物馆在遗址区和游客通道温度和相对湿度的日内变化,遗址区内无明显的日内温湿度变化,游客通道的温湿度波动略高。但遗址区内温度存在显著的季节性变化,即季节间的时间尺度看,玻璃围护内依然受室外气候的影响,存在明显的微环境波动。

美国加热冷冻及空调工程师学会(American Society of Heating Refrigeration and Air Conditioning Engineers, ASHRAE)对于保存展示一般藏品的博物馆建筑内短时间(非季节性调整)的温度和相对湿度波动推荐值为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $\pm 5\%$ (ASHRAE, 2011),汉阳陵的温度和相对湿度控制在冬夏两季内均符合此推荐限值。然而,季节间的微环境波动显示,汉阳陵博物馆玻璃护围内

的温度和相对湿度均值季节波动为 11.9°C 和 5.7% ,ASHRAE对于季节性的温度和湿度波动推荐值为:温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$,相对湿度无变化。就季节变化而言,汉阳陵遗址区温度波动超出此标准2倍以上。玻璃围护的存在使遗址区内的微环境在短时间内维持相对稳定,也使得遗址区内保持较高的相对湿度,但季节性的温湿度波动仍然严重。

2.2 大气颗粒物浓度及变化特征

本研究通过石英滤膜称重获得采样期间的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值如图3所示。夏季遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值变化范围为 $11.5\sim 26.3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季平均值 $18.4\pm 4.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。遗址区与游客通道的I/O比值为 $0.40\sim 0.82$,遗址区浓度明显低于游客通道,但两个采样点的趋势较为一致。冬季监测期遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化范围为 $15.3\sim 89.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季

均值 $28.0 \pm 18.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 遗址区与游客通道的 I/O 比值为 0.32~1.54。冬季监测期的第二天 (2013 年 12 月 26 日), 遗址区与游客通道的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度比值大于 1, 这与重度污染事件期间颗粒物的室外渗入速率和玻璃护围内外沉降速率差异有关, 后文将借助实时数据详述。此外, 汉阳陵玻璃护围内外的 I/O 比值均小于 1, 显示遗址区内大气颗粒物有明显的室外来源。Li et al (2015) 于 2013 年冬季在兵马俑的研究显示, 兵马俑 1 号坑 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 I/O 比值平均为 1.07, 除室内人员活动外, 兵马俑 1 号坑属于自然通风的开放式建筑, 而汉阳

陵属于地下建筑, 且有全封闭玻璃围护阻隔游客区和遗址区, I/O 比值的差异反映了建筑结构对于颗粒态污染物质量浓度的影响。大气颗粒物沉降在文物表面后覆盖文物的细节特征, 清理颗粒物的过程又会造成进一步的机械磨损。粒子中的某些活性物质 (硝酸盐、硫酸盐、铵和有机酸等) 可引起或增加文物材料的化学腐蚀和盐蚀风化 (Nazaroff and Cass, 1991)。Tétreault (2003) 的数值模拟研究指出, 使文物保存 100 年时间, $\text{PM}_{2.5}$ 的最大允许浓度应限定为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 $\text{PM}_{2.5}$ 环境条件下, 文物无损保存的时间仅为 1 年。

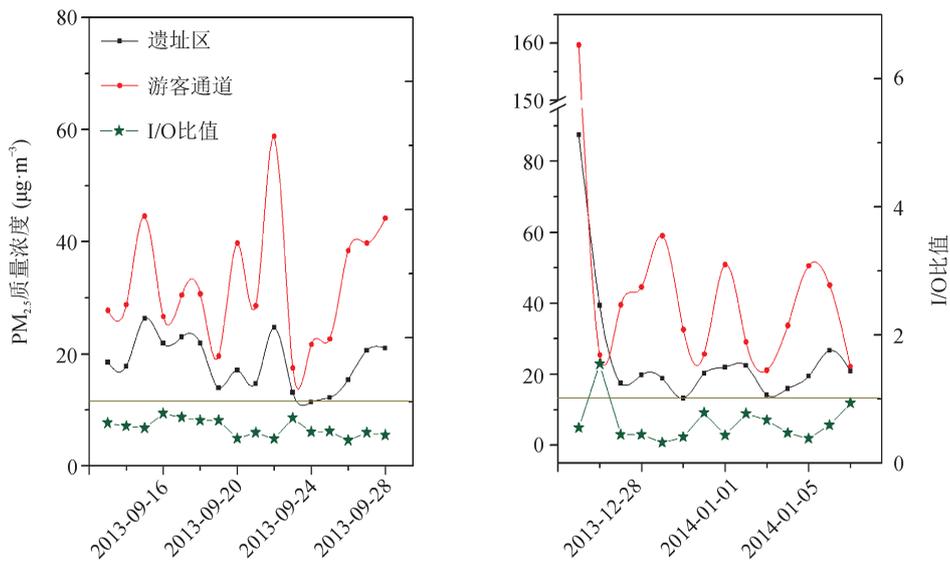


图 3 2013—2014 年度夏、冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度值及 I/O 比值变化

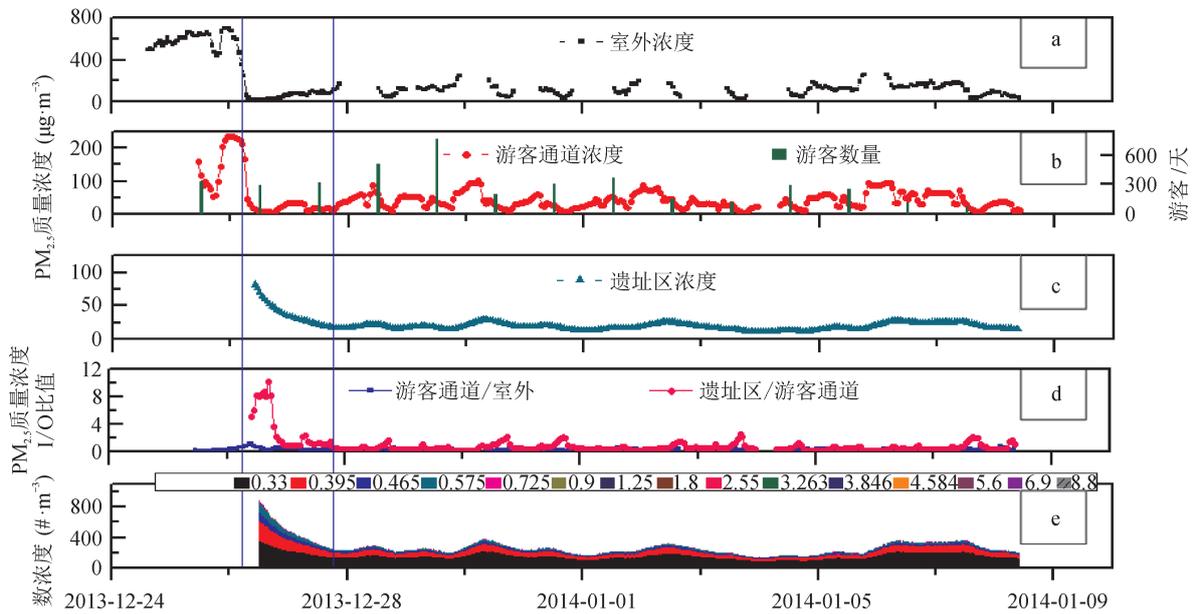
Fig.3 The daily averaged mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and their I/O ratios inside and outside the glass enclosure in Display Hall of Burial Pit at Hanyangling Museum during the summer and winter sampling campaigns in 2013—2014

本研究冬季监测开始前一周 (2013 年 12 月 17 日), 西安市发生较严重的灰霾污染, 持续至 2013 年 12 月 26 日出现降水。距离汉阳陵最近的环境监测站的监测记录显示, 此次灰霾期间, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的波动范围为 $206 \sim 739 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $504 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 达到国标 GB 3095—2012 中二级日均浓度限值 ($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 6.7 倍。图 4 中 a、b、c 分别为 2013—2014 年度冬季采样期间汉阳陵博物馆室外、游客通道和玻璃围护内遗址区的 $\text{PM}_{2.5}$ 实时质量浓度小时均值, d、e 分别为室内、外和玻璃围护内、外的 $\text{PM}_{2.5}$ 实时质量浓度 I/O 比值, 及遗址区内颗粒物分粒级数量浓度的时间变化。图中第一条竖线表示室外出现降水后 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度降低至极小值, 第二条竖线表示玻璃围护

内遗址区的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度降低至平均值, 综合图 4 中 a、b、c 可以观察到建筑物与玻璃围护内外的空气交换状况差异, 游客通道的浓度降至最低点的时间滞后室外 5 h, 遗址区降低至最小值的时间滞后室外 30 h, 2009 年采用示踪气体衰减法测定玻璃围护内、外空气交换的 ACH 指数为 0.04h^{-1} (李库, 2013)。受室外污染天气影响, 游客通道和遗址区也出现了 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度高值, 汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅游客通道的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度最大值是室外高值的 33.6%, 遗址区浓度高值约为游客通道的 35.0%。尽管展示厅地下建筑和玻璃护围较封闭的结构对大气颗粒物有一定的阻挡作用, 但依然无法隔断室外颗粒物的渗入, 尤其室外出现重度污染事件时, 遗址区内也会出现高浓度的颗粒污染物。

此外, 渗入玻璃围护内的颗粒物多为小于 $1 \mu\text{m}$ 的细粒子, 在未配备通风过滤系统的遗址区内, 这

些细粒子能够长时间悬浮于大气中, 扩散沉降至遗址文物的各个表面。



a. 汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅外(室外) $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度时间序列; b. 汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅内游客通道 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度小时平均值时间序列; c. 遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度小时平均值时间序列; d. 游客通道/室外, 遗址区/游客通道 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度比值时间变化; e. 遗址区颗粒物分粒径数浓度时间序列, 图例显示的粒径为区间中值粒径, 0.33: $0.3\sim 0.36 \mu\text{m}$; 0.395: $0.36\sim 0.43 \mu\text{m}$; 0.465: $0.43\sim 0.5 \mu\text{m}$; 0.575: $0.5\sim 0.65 \mu\text{m}$; 0.725: $0.65\sim 0.8 \mu\text{m}$; 0.9: $0.8\sim 1 \mu\text{m}$; 1.25: $1\sim 1.5 \mu\text{m}$; 1.8: $1.5\sim 2.1 \mu\text{m}$; 2.55: $2.1\sim 3 \mu\text{m}$; 3.263: $3\sim 3.525 \mu\text{m}$; 3.846: $3.525\sim 4.168 \mu\text{m}$; 4.584: $4.168\sim 5 \mu\text{m}$; 5.6: $5\sim 6.2 \mu\text{m}$; 6.9: $6.2\sim 7.6 \mu\text{m}$; 8.8: $7.6\sim 10 \mu\text{m}$.

图4 2013—2014年冬季室内外 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均质量浓度、游客数量、I/O比值和遗址区粒径数浓度分布时间序列变化

Fig.4 $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations of Outdoor/Tourist passway/Indoor, tourist number, I/O ratios and PM size-number distribution during the winter sampling campaigns in 2013—2014.

由汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅室外 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度时间序列(图4a)可以看出, 受西北风及降水等气象条件影响, 2013年12月25日室外的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度迅速降低了95%。图4中a、b、c还显示, 室外灰霾污染过后, 虽然建筑物通风状况的差异使三个监测点 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度降低的起止时间不同, 但下降规律都近似为直线, 可用下式(1)计算此阶段大气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 清除速率:

$$v_i = (c_{\max} - c_{\min}) / \Delta t \quad (1)$$

其中: v_i : 某个监测点大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的清除速率, 单位 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$; c_{\max} : 气溶胶清除开始时浓度最高值点的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度, 单位 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; c_{\min} : 气溶胶清除结束时浓度最低值点的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度, 单位 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Δt : c_{\max} 与 c_{\min} 之间的时间差, 单位 h。

计算得出 v_a (室外, $42.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) $>$ v_b (游客通道, $13.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) $>$ v_c (遗址区, $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)。这

次灰霾污染事件结束后, 室外颗粒物的清除速率是游客通道的3倍, 是遗址区的20倍。这一方面是因为室内仅有颗粒物的干沉降, 且内外空气交换缓慢, 另一方面由于粒径越小的细粒子越易渗入展厅和玻璃围护内, 而粒径小的颗粒物较难沉降。

图4b显示, 游客数量与游客通道内 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度并无显著的相关性, 汉阳陵参观通道主要是便于清洁的石板和玻璃, 开馆期间有保洁人员巡视, 随时用湿抹布清洁玻璃, 棉拖把清洁地板; 游客参观时穿有鞋套, 因此由游客参观步行引入的颗粒物较少。图4a、4b显示, 游客通道的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与室外变化趋势较为一致, 并有几小时的滞后, 即游客通道内的悬浮颗粒物主要来自室外大气颗粒物由展厅游客出入口和建筑物缝隙等的渗入。

由图4c和图4e可观察到遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与颗粒物的数量浓度($0.3\sim 10 \mu\text{m}$)有一致的变化趋势。整个观测期间, 空气动力学直径小

于 1 μm 的细粒子在遗址区内 PM_{2.5} 中占主导地位, 其中 0.3~0.36 μm 的粒子数量浓度为总浓度的 39.0%~59.6%, 0.36~0.43 μm 的粒子数量浓度占 23.9~30.9%, 而 1~10 μm 的数量浓度所占比例不足 5%。

2.3 PM_{2.5} 化学组分特征

2.3.1 PM_{2.5} 的酸碱性

酸性的颗粒物沉降后, 在高湿环境下会对文物表面的材料产生潜在的酸蚀和盐蚀威胁。气溶胶中可溶性无机离子的浓度很大程度上决定了其酸碱度 (Fridlind and Jacobson, 2000)。李丽珍等 (2007) 对于西安霾天和非霾天的研究发现, 在灰霾天气下大气颗粒物均比正常天气偏酸性, SO₂ 和 NO_x 转化率高于正常天气, 尤其是 SO₂ 在霾天气更易转化为 SO₄²⁻。

本研究借助阴、阳离子组分的离子平衡分析判断采样期间 PM_{2.5} 颗粒物的酸碱性, 阳离子的离子平衡公式 (2) 及阴离子的离子平衡公式 (3) 分别如下:

$$\text{阳离子 (Cation equivalent)} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (2)$$

$$\text{阴离子 (Anion equivalent)} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{NO}_2^-}{46} + \frac{\text{F}^-}{19} \quad (3)$$

图 5 离子平衡图中 4 条拟合直线的 R² ≥ 0.93, 阴阳离子的相关性好, 样品测试离子能够代表采样期间 PM_{2.5} 中主要的水溶性组分 (沈振兴等, 2009)。2013—2014 采样年度, 夏、冬两季遗址区和游客通道的 PM_{2.5} 的阴阳离子平衡的斜率均大于 1, 均表现出阳离子缺失, 表明夏、冬季遗址区和游客通道的 PM_{2.5} 均显酸性, 冬季 PM_{2.5} 的酸性大于夏季, 游客通道内 PM_{2.5} 酸性略高于遗址区内。汉阳陵东南方向距离仅 2 公里工业园内的化工、制药企业及大唐渭河热电厂等排放的烟尘及污染气体扩散会引起地下博物馆内的酸性气溶胶等污染, 而冬季环境中颗粒物和酸性气体等排放增加, 加之附近居民燃煤和生物质取暖等燃烧排放, 使得冬季空气颗粒物酸性污染更为严重。

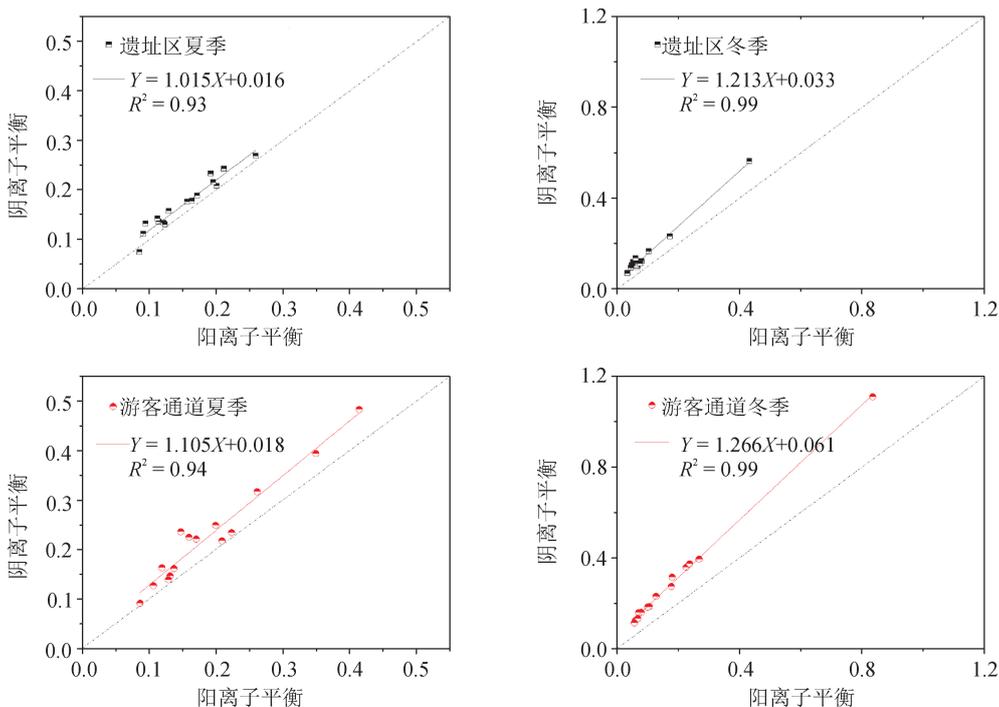


图 5 2013—2014 年度夏、冬两季 PM_{2.5} 中阴阳离子平衡

Fig.5 Cation and anion balance in PM_{2.5} samples collected during summer and winter sampling campaigns in 2013—2014

2.3.2 PM_{2.5} 中离子相关性分析

离子间的相关性分析可判断其来源及可能的

结合方式。本研究对遗址区 PM_{2.5} 样品中 4 种水溶性离子进行了相关性分析, 结果见表 2。从表中可

以看出, 夏季的 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 相关性好, 推测颗粒物中两种离子可能以 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式结合。冬季 NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 都有较好的相关性, 其相关系数大于 0.95, 这三种离子均由其气态前体物 (SO_2 、 NO_x 和 NH_3) 通过二次化学反应形成, 并富集在细粒子上, 形成较为稳定的颗粒态化合物, 冬季 K^+ 同这三种离子间也表现出了很高的相关性, 表明机动车、燃煤排放和生物质燃烧是遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 的一个主要来源。

表2 2013—2014 年度夏、冬两季遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要离子间的相关系数

Tab.2 Matrix of correlation coefficient between major ions in $\text{PM}_{2.5}$ inside the glass enclosure during summer and winter sampling campaigns in 2013—2014

		NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+
夏季	NO_3^-	1			
	SO_4^{2-}	0.28	1		
	NH_4^+	0.19	0.93	1	
	K^+	-0.23	-0.16	-0.13	1
冬季	NO_3^-	1			
	SO_4^{2-}	0.96	1		
	NH_4^+	0.95	0.99	1	
	K^+	0.94	0.95	0.93	1

2.3.3 物质平衡计算

物质平衡法常用来估计 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量闭合 (Solomon et al, 1989)。 $\text{PM}_{2.5}$ 物质平衡计算一般包括以下组分: 地壳源物质 (GM)、二次无机离子 (SNA: SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 NH_4^+)、有机物 (OM)、元素碳 (EC) 和未鉴别组分 (others), 在有些研究中, 还会加入海盐、微量组分等 (曹军骥, 2014)。为了解汉阳陵遗址区和游客通道在冬、夏季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中各种化学组分对其总质量浓度的贡献, 分采样点和季节对 $\text{PM}_{2.5}$ 的物质平衡进行了计算, 结果如图 6 所示。其中有机物按照 $\text{OM}=1.6 \times \text{OC}$ 进行估算 (Turpin and Lim, 2001), 地壳源物质按照 $\text{GM}=(1/0.04) \times \text{Fe}$ 计算 (Zhang et al, 2003)。

2013—2014 年度, $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物含量无论在夏季还是冬季, 在游客通道和遗址区大气中都占到了很高的比例 (42%~51%); 硫酸盐 (SO_4^{2-}) 的含量次之, 达到 12%~29%; 硝酸盐含量在游客通道大气中占到 8%, 而在遗址区大气中也占到

了约 5%; 铵盐在两个季节所占的比例都约为 3%; 二次无机离子 (SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 NH_4^+ 之和) 在夏季占到了 34%~37%, 冬季约 23%。尽管监测期间游客通道 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度多大于遗址区 (夏季 I/O 比为 0.56, 冬季为 0.58), 但同一季节两个采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 各组分比例接近, 说明遗址区的颗粒物大部分源自游客通道的渗入。季节差异上, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度冬季高于夏季, OM 和 EC 所占比例冬季高于夏季; 而受温度和光照强度影响, 二次无机离子所占比例夏季较高, 其中 SO_4^{2-} 所占比例夏季约为冬季的 2 倍。监测期间的重霾日 (2013 年 12 月 25 日) 样品中, 二次无机离子所占比例与夏季水平相当 (游客通道为 37%, 遗址区为 34%), 说明冬季虽然温度低, 但重霾污染下的二次反应依然活跃, 这与李丽珍等 (2007) 在霾和正常天气下的对比结果一致。

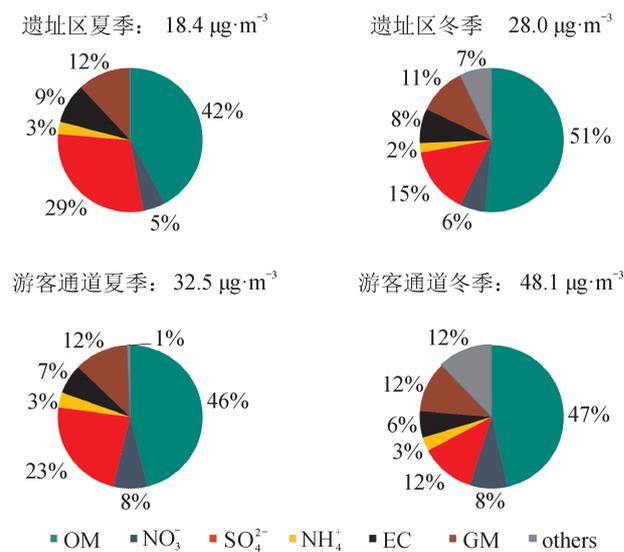


图6 2013—2014 年度夏、冬两季 $\text{PM}_{2.5}$ 物质平衡
Fig.6 Mass balance of $\text{PM}_{2.5}$ during summer and winter sampling campaigns in 2013—2014

3 结论与建议

(1) 由于玻璃护围的作用, 汉阳陵遗址区温湿度波动均小于游客通道, 尽管如此, 遗址区仍存在较大的季节间波动 (温度季节均值之差: 11.9°C , 相对湿度季节均值之差: 5.7%), 遗址区大气相对湿度有年际下降趋势。

(2) 汉阳陵遗址区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度夏季均值为 $18.4 \pm 4.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季均值为 $28.0 \pm 18.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

且遗址区 $PM_{2.5}$ 偏酸性, 冬季酸性大于夏季。 $PM_{2.5}$ 各化学组分中有机物所占比例最高(42%~51%), 二次无机离子(SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 NH_4^+ 之和)夏季占 $PM_{2.5}$ 的34%~37%, 冬季约23%, 遗址区内的高浓度颗粒物及其酸性、水溶性组分对文物具有潜在的脏污、酸蚀和盐蚀威胁。

(3) 灰霾期间细颗粒物浓度水平高, 室外持续重度污染会向遗址区渗透。室外污染事件结束后, 遗址区的大气颗粒物沉降速率缓慢。建议在灰霾天气尤其是持续灰霾天气开启机械通风和颗粒物过滤设备, 减少重污染天气对文物的加速威胁。

致谢: 在样品采集过程中, 得到了汉阳陵博物馆职工的帮助与支持, 在此特致谢意!

参考文献

- 边归国, 马荣. 1998. 大气环境污染对文物古迹的影响[J]. *环境科学研究*, 11(5): 22–25. [Bian G G, Ma Rong. 1998. Relic corrosion by air pollution [J]. *Research of Environmental Sciences*, 11(5): 22–25.]
- 曹军骥. 2014. $PM_{2.5}$ 与环境[M]. 北京: 科学出版社. [Cao J J. 2014. $PM_{2.5}$ and the environment [M]. Beijing: Science Press.]
- 董俊刚, 闫增峰, 刘克成, 等. 2014. 汉阳陵地下遗址博物馆室内空气环境解析[J]. *建筑与文化*, (3): 59–61. [Dong J G, Yan Z F, Liu K C, et al. 2014. Analysis of indoor air environment at Hangyang Mausoleum Museum [J]. *Architecture & Culture*, (3): 59–61.]
- 李库. 2013. 汉阳陵地下博物馆遗址区域环境状况调查[J]. *文博*, (2): 88–91. [Li K. 2013. Environment condition survey of inside the Display Hall of Burial Pits at the Hanyangling Museum [J]. *Relics and Museology*, (2): 88–91.]
- 李丽珍, 沈振兴, 杜娜, 等. 2007. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J]. *中国科学院研究生院学报*, 24(5): 674–679. [Li L Z, Shen Z X, Du N, et al. 2007. Chemical composition of water-soluble species between haze and normal days over Xi'an [J]. *Journal of Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 24(5): 674–679.]
- 刘克成. 2012. 汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅[J]. *建筑与文化*, (11): 16–21. [Liu K C. 2012. Protective exhibition hall for the Outer Burial Pits of Emperor Mausoleum in Yangling of Han Dynasty [J]. *Architecture & Culture*, (11): 16–21.]
- 沈振兴, 霍宗权, 韩月梅, 等. 2009. 采暖期和非采暖期西安大气颗粒物中水溶性组分的化学特征[J]. *高原气象*, 28(1): 151–158. [Shen Z X, Huo Z Q, Han Y M, et al. 2009. Chemical composition of water-soluble ions in aerosols over Xi'an in heating and non-heating seasons [J]. *Plateau Meteorology*, 28(1): 151–158.]
- 肖莉, 薛凯, 李华, 等. 2005. 地下遗址博物馆建筑消防问题研究——陕西汉阳陵帝陵外藏坑保护展示厅设计[J]. *消防科学与技术*, (2): 185–187+191. [Xiao L, Xue K, Li H, et al. 2005. Study on the fire protection for underground site museum—Fire protection design for exhibition hall of the Outer-Store-Delve of Hanyang Emperor Mausoleum [J]. *Fire Science and Technology*, (2): 185–187+191.]
- 杨雅媚, 曹军骥, 李库, 等. 2009. 汉阳陵地下博物馆土壤、大气及风化壳的理化特征[J]. *中国粉体技术*, (2): 38–45. [Yang Y M, Cao J J, Li K, et al. 2009. Physicochemical characteristics of soil, weathering salt and total suspended particles in the Yang Mausoleum of the Han Dynasty, Xi'an [J]. *China Powder Science and Technology*, (2): 38–45.]
- American Society of Heating Refrigeration and Air Conditioning Engineers. 2011. ASHRAE Handbook – HVAC Applications [K]. Chapter 21: Museums, Libraries and Archives and Libraries.
- Bernardi A, Todorov V, Hiristova J. 2000. Microclimatic analysis in St. Stephan's church, Nessebar, Bulgaria after interventions for the conservation of frescoes [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 1(3): 281–286.
- Brimblecombe P. 1990. The composition of museum atmospheres [J]. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 24(1): 1–8.
- Camuffo D. 1998. Microclimate for cultural heritage [M]. Amsterdam: Elsevier.
- Camuffo D, Van Grieken R, Busse H J, et al. 2001. Environmental monitoring in four European museums [J]. *Atmospheric Environment*, 35, S127–S140.
- Daher N, Ruprecht A, Invernizzi G, et al. 2011. Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse particulate matter inside the refectory of Santa Maria Delle Grazie Church, home of Leonardo Da

- Vinci's "Last Supper" [J]. *Environ Sci Technol*, 45(24): 10344–10353.
- Fridlind A M, Jacobson M Z. 2000. A study of gas-aerosol equilibrium and aerosol pH in the remote marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1) [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D13): 17325–17340.
- Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 514(7521): 218–222.
- Li H, Hu T F, Jia W T, et al. 2015. Evaluation of policy influence on long-term indoor air quality in Emperor Qin's Terra-Cotta Museum, China [J]. *Atmosphere*, 6: 474–489.
- Nazaroff W W, Cass G R. 1991. Protecting museum collections from soiling due to the deposition of airborne particles [J]. *Atmospheric Environment Part A. General Topics*, 25(5): 841–852.
- Nazaroff W W, Ligocki M P, Salmon L G, et al. 1993. Airborne particles in museums. Research in Conservation No. 6. Marina del Rey [M]. The Getty Conservation Institute: 38–41, 91–103.
- Oddy W A. 1994. Chemistry in the conservation of archaeological materials [J]. *Science of the total environment*, 143(1): 121–126.
- Pavlogeorgatos G. 2003. Environmental parameters in museums [J]. *Building and Environment*, 38(12): 1457–1462.
- Solomon P A, Fall T, Salmon L, et al. 1989. Chemical characteristics of PM₁₀ aerosols collected in the Los Angeles area [J]. *Japca-the Journal of the Air & Waste Management Association*, 39(2): 154–163.
- Tétreault J. 2003. Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: risk assessment, control strategies, and preservation management [M]. Ottawa: Canadian Conservation Institute.
- Turpin B J, Lim H J. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 35(1): 602–610.
- Vaughan D, Wogelius R. 2000. Environmental mineralogy [M]. Budapest: Eotvos University Press.
- Zhang X Y, Gong S L, Arimoto R, et al. 2003. Characterization and temporal variation of Asian dust aerosol from a site in the northern Chinese deserts [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44(3): 241–257.