

## 关于富集因子及其应用问题

毕 木 天

(北 京 大 学)

近年来国际上常用富集因子表示大气中微量元素的分布、传输、富集,判断元素的来源,分析大气污染状况<sup>[1-6,9-12]</sup>,在我国的研究工作中也开始采用。富集因子的计算是以Fe作为归一元素,先求出大气中(气溶胶颗粒物中)元素x的相对浓度,即 $(x/Fe)_A$ ,再求出地壳中相应元素x的相对平均丰度,即 $(x/Fe)_{EC}$ ,然后求出二者的比值,即为富集因子EF。以公式表示如下:

$$EF = \frac{(x/Fe)_A}{(x/Fe)_{EC}}$$

平均地壳元素丰度多采用Mason的数据<sup>[7]</sup>,也有人用Taylor的数据<sup>[8]</sup>,当然也可用其他人的数据(已有数人总结了这种数据,可查阅地球化学书籍)。在富集因子的计算中一般采用构成地壳的主要元素作为归一元素,多采用Fe,也有人采用Al和Si或建议用Ti<sup>[22]</sup>作为归一元素(或称参比元素)。在应用中子活化分析法测定气溶胶样品中的元素时,因为Al和Si的中子活化分析灵敏度不高,也有采用Sc作为参比元素。如果将气溶胶组份与海水作对比(例如研究海洋上空气溶胶时),则可用Na或Cl作为参比元素<sup>[23]</sup>。选择参比元素应按下述原则,所应用的分析方法对该元素有足够高的灵敏度,测定结果足够准确;该元素最好为参比体系(或称参比物质)中的主要组成元素;该元素又在样品中普遍存在。

从计算公式可看到:富集因子是双重归一化处理数据而得到的数值。由于采用相对浓度,在 $(x/Fe)_A$ 项中所用的Fe浓度和元素

x的浓度都是由同一样品测出的,因此在计算中消除了采样时风速、风向、样品数量、采样点离污染源的距离等可变因素的影响。有人提出用富集因子解释气溶胶研究结果比用绝对浓度更确切可靠<sup>[6]</sup>。

当某一元素的EF值显著大于1时,可表明与地壳平均组份对比,该元素在大气中已被富集。如果EF值小于1,则表明该元素在气溶胶中贫乏,或表明所用参比物质不属于气溶胶的直接来源。考虑到自然界有许多因素会影响大气中元素的浓度,而有人提出富集因子相对地壳物质来说大于10才可认为该元素是富集了<sup>[9]</sup>。

由于难以得到土壤的平均组份方面的资料,而在计算富集因子时只好用地壳的平均元素丰度作参比体系。气溶胶的组份与当地的土壤组份有直接的密切关系,而当地的土壤组份往往与地壳的平均组份有相当可观的差异,因而也就对EF值有相当的影响,在判断某元素的富集及其富集来源时需要考虑这一因素。

已经发现有29种元素在边远清洁大气中具有很高的EF值,其值自7直到4000(以Al作参比元素)<sup>[24]</sup>;这些元素按其EF值分组排列如下:7—70,Cr,Cs,V,W,B,Ni,Ge;70—400,H,In,Cu,Mo,Bi,Zn,As;400—4000,I,Hg,S,Cl,Au,Ag,Sn,Sb,Pb,Br,Cd,Te,Se,C,N。这种现象首先在加拿大北部发现,后在南美洲,以至南极也曾发现。对于这些元素的反常富集过程尚未研究清楚。各种自然过程都有可能造成某些元素的反常富

集,例如天然岩石矿物的挥发、自然燃烧、火山活动、海面水滴微粒的形成、生物排放以及其他地面物理、化学和生物的作用。各种人类活动当然也有可能造成某些元素的反常富集,例如工业污染物和大规模爆炸试验等污染物的长距离传输等。至于城市大气中某些元素的富集可能主要来源于人类活动,但是自然因素的影响也要具体分析考虑,轻易作出判断往往会得出错误结论。

一般研究气溶胶是按空气动力学等效直径分级;根据所使用的分级采样器可分为2—9级,大多数粗略分为两级,即细颗粒( $< 2\mu\text{m}$ 或 $< 1\mu\text{m}$ )和粗颗粒( $> 2\mu\text{m}$ 或 $> 1\mu\text{m}$ )。细粒气溶胶一般是由高能或高温过程形成的,包括由排放出的气体转变成颗粒物,所以对城市地区来说,细颗粒可能由污染源(或其他人为因素)造成,粗颗粒一般来自风沙、交通飞尘、某些工业生产的粉尘等。在富集因子的计算中,常用Fe作为参比元素,Fe是土壤的主要组份,所以气溶胶中的Fe主要来自飞尘,并且主要存在于气溶胶的粗颗粒中。大多数元素既存在于粗型颗粒中,又存在于细型颗粒中,样品中粗、细颗粒物的比例对EF值有影响。用单位大气体积中的重量计算,设 $F_x$ 表示含有x元素的细颗粒部分, $C_x$ 表示含有x元素的粗粒部分;又设样品中元素x在细颗粒中的总量为 $x_f$ ,在粗颗粒中的总量为 $x_c$ ,Fe在细粒中的总量为 $Fe_f$ ,Fe在粗粒中的总量为 $Fe_c$ 则EF值的计算式可写成以下形式:

因

$$x = x_f + x_c, \quad Fe = Fe_f + Fe_c$$

$$EF = \left[ \frac{(x_f + x_c)}{(Fe_f + Fe_c)} \right]_A / (x/Fe)_{EC}$$

我们分析以下三种情况:

(1) 在一般情况下,元素x在细粒和粗粒中的分布相差不多,则当 $C_x \gg F_x$ (即粗颗粒与细颗粒比例悬殊,粗粒太多)时,则 $x_c$ 也远大于 $x_f$ ,同样 $Fe_c$ 也远大于 $Fe_f$ 。由此

$$\left[ \frac{(x_f + x_c)}{(Fe_f + Fe_c)} \right]_A \approx \left( \frac{x_c}{Fe_c} \right)_A$$

由于粗颗粒主要来自土壤飞尘,设土壤组份近似地壳的平均组份,

$$\left( \frac{x_c}{Fe_c} \right)_A \approx \left( \frac{x}{Fe} \right)_{EC}, \quad \text{则 } EF \approx 1$$

即元素x在粗细颗粒中的分布相差不多时,如果样品中粗粒比例很大,则EF值会接近于1。

当 $F_x > C_x$ 时,相应地 $x_f > x_c$ ;因为Fe主要存在于粗颗粒中,所以 $Fe_c$ 总是大于 $Fe_f$ ,则

$$\frac{x_f + x_c}{Fe_f + Fe_c} \approx \frac{x_f + x_c}{Fe_c} > \frac{x_c}{Fe_c}$$

所以

$$EF > 1$$

即元素x在粗、细颗粒中的分布相差不多时,如果样品中细粒比例很大,则EF值会大于1。

(2) 当元素x主要分布在细颗粒中时,即使 $C_x > F_x$ ,一般 $x_f$ 也大于 $x_c$ (除非 $C_x$ 足够大,可大到其中 $x_c > x_f$ ),而 $Fe_c$ 总是大于 $Fe_f$ ,如上所述,则

$$\frac{(x_f + x_c)}{(Fe_f + Fe_c)} \approx \frac{x_f + x_c}{Fe_c} > \frac{x_c}{Fe_c}$$

所以

$$EF > 1$$

即元素x主要存在于细粒中时,一般 $EF > 1$ 。在 $F_x = C_x$ 或 $F_x > C_x$ 时,EF也大于1。即使当 $C_x$ 足够大,大到 $x_c \gg x_f$ 时,也只是EF从较大值趋近1。

在城市污染地区,由于污染元素主要存在于细颗粒中,可反映出其EF值大于1。

(3) 当元素x主要分布在粗颗粒中时,土壤组份又接近地壳平均丰度(土壤未被元素x污染), $C_x > F_x$ 时,则 $x_c \gg x_f$ ,所以

$$\frac{x_f + x_c}{Fe_f + Fe_c} \approx \frac{x_c}{Fe_c}, \quad \text{则 } EF \approx 1$$

在土壤已被元素x污染时,设 $x'_c$ 为此时样品内粗颗粒中的元素x的总量,在样品量相同的情况下,必然 $x'_c > x_c$ ,则

$$\frac{x_f + x'_c}{Fe_f + Fe_c} \approx \frac{x'_c}{Fe_c} > \frac{x_c}{Fe_c}$$

所以  $EF > 1$ 。即在土壤受元素  $x$  污染的情况下,  $EF$  值也大于 1。这在城市地区往往会出现这种情况, 已被污染的地表土壤由于交通或风吹而飞扬起来, 则气溶胶中元素  $x$  有富集现象, 但元素  $x$  主要富集在粗颗粒气溶胶中。

一般来说颗粒物在大气层中的分布, 上下层有所不同, 靠近地面的空气层中大颗粒物较多, 在高空中细颗粒物质的比例会增高些。因此, 采样高度也会对  $EF$  值有些影响。

对气溶胶按粒度分级研究十分必要。如果仅仅按气溶胶元素在粗细颗粒中总浓度计算  $EF$  值, 往往不容易做出正确解释。例如在我们研究北京市中心区气溶胶时发现<sup>[45]</sup>: 对于空气中的 Pb, 如果按粗细颗粒中 Pb 的总浓度计算, 1980 年夏季  $EF$  值为 238; 如果按粗细颗粒分开计算, 夏季细粒中 Pb 的  $EF$  值达 1012, 粗粒中  $EF$  值为 57; 冬季总 Pb 的  $EF$  值为 67.5, 细粒 Pb 的  $EF$  值为 569, 粗粒 Pb 的  $EF$  值为 37。可见北京市气溶胶中的 Pb 在细颗粒中的富集远高于在粗粒中的富集。

近年来人们发现仅仅根据富集因子的大小, 往往对污染问题不容易作出正确的判断, 因为影响富集因子的因素很多, 如上所述。所以开始将可能污染地区的相对元素浓度与清洁地区(远离大城市和工业区)的相对浓度作对比, 应用这种方法来判断污染。相对元素浓度一般也是用 Fe 或 Al 作为归一元素。实际上相对浓度之比, 即  $EF$  之比, 从下列算式可更清楚地看出。

设  $(x/Fe)_A$  为污染区的相对浓度,  $(x/Fe)_{A_0}$  为清洁地区的相对浓度。污染区的元素  $x$  的  $EF$  为:

$$EF = \frac{(x/Fe)_A}{(x/Fe)_{EC}}$$

清洁区的

$$EF_0 = \frac{(x/Fe)_{A_0}}{(x/Fe)_{EC}}$$

则

$$\frac{(x/Fe)_A}{(x/Fe)_A} = \frac{EF}{EF_0}$$

对比的两个地区在地质学上应相似, 用相对浓度对比值可以更明确地判断污染状况。

### 参 考 文 献

- [1] Gordon, G. E. et al., *Trace Substances in Environmental Health -VII, Proc. Symp.*, Univ. of Missouri, Columbia, p. 167, (1974).
- [2] Gartrell, G. et al., *Atmos. Environ.*, **9**, (3), 57 (1975).
- [3] Salmon, L. et al., *Sci. of Total Environ.*, **9** (2), 161—99 (1978).
- [4] 寺部本次, 产业公害 **6**, (15), 10(1979).
- [5] Lantzy, R. T. et al., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **43**(4), 511 (1979).
- [6] Crecelius, E. A. et al., *Environ. Sci. and Technol.*, **14** (4), 422 (1980).
- [7] Mason, B., *Principles of Geochemistry*, 3 ed., p. 45, Wiley and Sons, New York, (1966).
- [8] Taulor, S. R., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **28**(8), 1273 (1964).
- [9] Sugawara, K., *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, No. 3, 59—77 (1965).
- [10] Lawson, D. R. and Winchester, J. W., *Atmos. Environ.*, **13** (7), 925 (1979).
- [11] Rahn, K. A., *Atmos. Environ.*, **10** (8), 597 (1976).
- [12] Rahn, K. A., *The Chemical Composition of The Atmospheric Aerosol, Technical Report*, Univ. of Rhode Island, Kingston (1976).
- [13] Duce, R. A., Hoffman, E. J., *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, No. 4, 187 (1976).
- [14] Winchester, J. W., *Nuclear Instruments and Methods*, **181** (1—3), 367 (1981).

(上接第84页)

订购本刊者, 北京市区和郊区读者可在当地邮局订阅, 外地读者可于 1984 年 12 月 31 日前直接汇款向北京市邮局报刊发行局直订科订阅, 请通过邮局汇款, 勿寄现金或邮票。订阅时请将单位、姓名及地址书写清楚并在汇款单附言栏内注明订阅读刊号(82—329)、刊名(水生生物学报)、份数及期数。定价每期 1.40 元。