

秦俑博物馆室内气溶胶的演化特征及影响因素

李华^{1,2,3}, 胡塔峰³, 曹军骥^{3,4}, 贾文婷³, 马涛⁵, 王春燕¹

1. 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
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 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
4. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710049
5. 陕西省文物保护研究院, 西安 710075

摘要 分析了2013年秦俑博物馆(秦俑馆)1号坑遗址保护展示厅的室内空气质量,包括微气候条件、气溶胶质量浓度及化学组成的冬、夏季特征,并通过探讨其在1989至2013年间的演化,评价博物馆的旅游规划和环境改善政策对文物保存大气环境的长期影响。自20世纪90年代开始,秦俑馆内一系列环境措施的实施和旅游条件的建设,对秦俑馆室内的气溶胶及其组成产生了显著的影响。其中,夏季室内总悬浮颗粒物(TSP)的质量浓度由1994年的 $540.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至2004年的 $172.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季TSP的质量浓度由1994年的 $380.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至2005年的 $312.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度由2004年的 $108.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至2013年的 $65.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度由2005年的 $242.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至2013年的 $98.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。尽管如此,秦俑馆内的文物依然面临气溶胶酸性组分的长期威胁。

关键词 气溶胶;室内空气质量;旅游规划;环境政策;博物馆

中图分类号 X513

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.06.007

Evolution of indoor aerosol in Emperor Qin's Terra-cotta Museum and its influential factors

LI Hua^{1,2,3}, HU Tafeng³, CAO Junji^{3,4}, JIA Wenting³, MA Tao⁵, WANG Chunyan¹

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

Abstract Long-term measurement results of indoor air quality (IAQ) from 1989 to 2013 inside Pit No.1, the largest display hall in Emperor Qin's Terra-cotta Museum (QTM) were used to evaluate the effectiveness of measures for conservation environment improvement of antiques. By comparing the results of sampling campaigns in 2013 with databases in 1989, 2004-2005, 2006-2007, and 2011, seasonal and inter-annual variations in microclimate and aerosol chemical compositions were incorporated in estimating the probable influences of management of surroundings, tourist flow, excavation and restoration task, and renovation and/or new

收稿日期:2015-01-23;修回日期:2015-02-15

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);国家文物局课题(20120219)

作者简介:李华,博士研究生,研究方向为大气环境科学,电子信箱:llhh669@sohu.com;胡塔峰(通信作者),副研究员,研究方向为大气环境科学,电子信箱:hutf@ieecas.cn

引用格式:李华,胡塔峰,曹军骥,等.秦俑博物馆室内气溶胶的演化特征及影响因素[J].科技导报,2015,33(6):46-53.

construction work on IAQ in the QTM. Since the implementation of the environmental policies of 1990s, a significant decrease of indoor particulate matter mass for the QTM has been achieved. The mass concentrations of summer TSP decreased from $540.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 1994 to $172.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2004, as well as the winter TSP decreased from $380.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 1994 to $312.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2005. The mass concentration of summer $\text{PM}_{2.5}$ decreased from $108.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2004 to $65.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2013, as well as the winter $\text{PM}_{2.5}$ from $242.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2005 to $98.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 2013. However, it is noted that potential hazards due to the secondary particulate acidic species in indoor air should still be considered to ensure the long-term preservation and conservation of the museum's artifact collection.

Keywords aerosol; indoor air quality; tourism planning; environmental policy; museum

文物是人类文明的见证,具有唯一和不可再造性。博物馆内的文物易受自然灾害和人为污染的侵蚀,因此,博物馆室内空气质量对文物的长久保存至关重要^[1-6]。关于室内文物大气腐蚀的研究始于19世纪中叶的大英美术馆^[7],自20世纪90年代开始,美国^[4,8]和欧洲^[5,9-12]的一系列博物馆室内大气环境观测研究发现,文物保存环境中的大气污染物主要来自室内的人为活动或室外污染物的渗入。目前,随着工业化和城市化进程的快速发展,大气污染已经成为中国严重的区域环境问题^[13],因此,研究自然通风条件下的文物保存环境更需要评估周边环境对室内空气质量的影响^[14-19]。

1974年,距离秦始皇帝陵墓冢东侧约1.5 km的秦始皇兵马俑坑被发现,数千件埋藏于地下上千年的兵马俑随后发掘面世。1979年,在最大的一处陪葬坑发掘原址上建成秦俑博物馆1号坑保护展示厅,并对公众开放。开馆后的1980年游客数量达到104万人次,此后,游客逐年增多,至2011年,游客数量达到最高值527万人次,游客的激增带动了博物馆周边,乃至整个西安市交通和旅游业的迅猛增长。秦俑馆位于西安市中心以东约30 km,尽管2002年至2011年的监测记录显示,西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均质量浓度以每年约 $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的速率下降,与中国的大城市类似,拥有846万人口的西安市依然面临着经济增长和城市化带来的大气环境污染困扰^[20,21]。

自20世纪90年代开始,秦俑馆启动了一系列旨在改善文物保存条件的环境措施,包括持续强化的园区绿化、供暖锅炉的高效化改造,及周边停车场、工厂和民用污染源的搬迁等^[22]。与此对应的秦俑馆室内环境调查始于1989年^[23],之后,分别于1993—1994年^[23]、2004年^[17]、2005—2006年^[24]和2011年^[25],针对微气候条件、气态和颗粒态的污染物等进行了几次独立的监测与采样,累积了较长时间尺度的秦俑馆室内空气质量数据序列。本研究通过对2013年冬、夏季室内微环境的监测和对气溶胶的采样分析,结合历史数据获得秦俑馆室内空气质量的长期演化特征,并探讨20余年来博物馆实施一系列环境政策和旅游规划对文物保存环境的影响。

1 样品采集与分析方法

1.1 样品采集

秦俑馆1号坑保护展示厅总面积 14269 m^2 ,建筑大厅为拱形钢架结构的保护棚,对遗址坑及内部文物起到遮阳避雨

的作用。目前大厅共7个游客进出口在博物馆开馆时间内全部开启,1号坑并未安装任何加热、空调、机械通风及过滤系统。秦俑馆室内采样点设置于1号坑后部的文物修复区(图1),所有采样及监测装置放置于距地面1 m的监测平台上。室外采样点位于博物馆办公区二楼楼的平台上,距1号坑150 m,距地面约10 m。

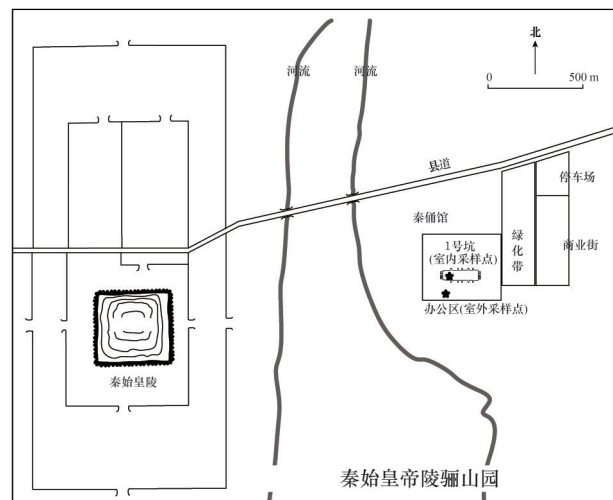


图1 兵马俑博物馆1号坑及室外采样点位置

Fig. 1 Locations of the sampling sites inside and outside the Pit No.1 Display Hall of Emperor Qin's Terra-cotta Museum

夏季的采样时间为2013年8月6日至8月19日,冬季的采样时间为2013年11月27日至12月10日。 $\text{PM}_{2.5}$ 样品利用MiniVol便携式气溶胶采样器(美国Airmetrics公司)以 $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量收集至47 mm石英滤膜(美国Whatman公司)上,每个样品持续采集18~24 h,采样前石英滤膜于 780°C 下加热3 h以去除残留碳。使用Q-Trak 7565便携式室内空气质量监测仪(美国TSI公司)记录室内、外每分钟的温度(T)、相对湿度(RH)。

1.2 样品分析

$\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度采用重量法分析,借助灵敏度为 $\pm 1 \mu\text{g}$ 的微电子分析天平(德国赛多利斯公司,ME5-F滤膜称量天平)称量采样前后的滤膜,称重前,采样滤膜均在恒温($20^\circ\text{C} \pm$

5℃)和恒湿(35%±5%)箱内保存24 h。

PM_{2.5}样品中的K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Br、Mo、Cd和Pb元素的质量浓度借助能量色散型X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司,Epsilon5型)测定^[26]。射线源为Gd阳极侧窗X射线管,工作加速电压为25~100 kV,电流为0.5~24 mA。

取1/4采集了PM_{2.5}样品的石英滤纸置于离心管中,加入10 mL去离子水。采用Dionex-600型离子色谱仪(美国Dionex公司,Dionex-600型)^[27],分析Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等5种阳离子,及F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻等6种阴离子的质量浓度。阴离子F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻的检出限为0.5 μg·L⁻¹,NO₃⁻、SO₄²⁻检出限为15 μg·L⁻¹,阳离子Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺检出限分别为0.9、0.26、0.65、0.42、0.65 μg·L⁻¹。

PM_{2.5}样品中的有机碳(OC)和元素碳(EC)质量浓度分析,借助热光反射碳分析仪(美国Atmoslytic公司,DRI 2001)测定,采用IMPROVE A分析协议中规定的热光反射法

(TOR)获得样品中OC和EC的质量浓度^[28]。

2 结果与分析

2.1 气溶胶质量浓度和化学组成

图2显示了2013年冬、夏季秦俑馆1号坑室内、外PM_{2.5}的质量浓度、室内/外(I/O)比值,及采样期间的日内游客数量。其中,夏季PM_{2.5}质量浓度I/O比值的变化范围介于0.82~1.45,平均值为1.07,冬季PM_{2.5}质量浓度I/O比值的变化范围介于0.89~1.59,平均值为1.05。2013年冬、夏季采样期间,1号坑发掘区和后修复区内新发掘出土文物的保护和修复工作还在持续,因此,尽管PM_{2.5}质量浓度与游客数量之间没有明显的相关性,但大部分的I/O比值均大于1,表明除游客外,1号坑现场的文物发掘、修复和清理活动也成为室内大气颗粒物的一个来源。

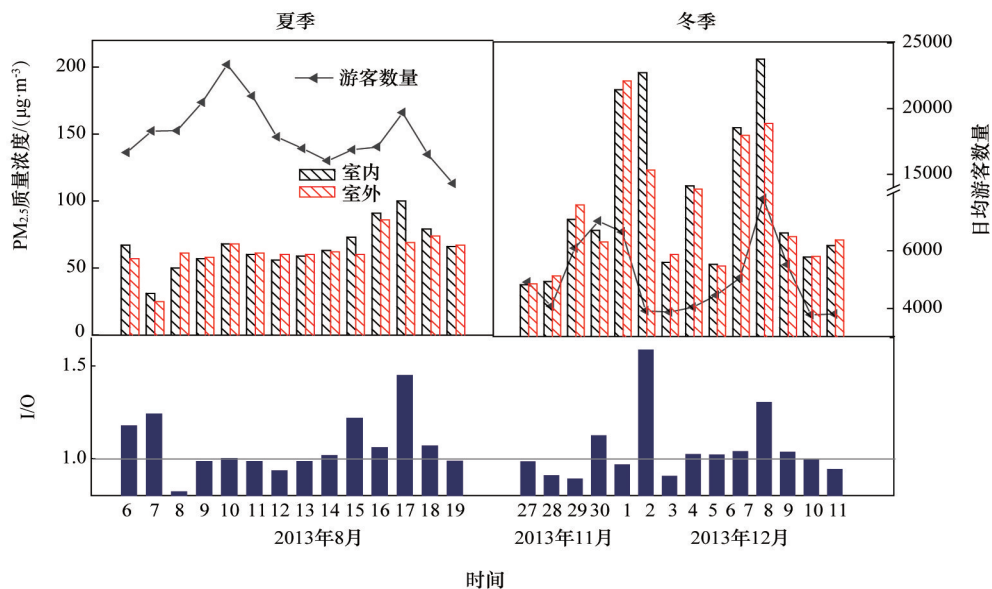


图2 2013年采样期间兵马俑博物馆1号坑及室外PM_{2.5}质量浓度及室内外I/O比值序列

Fig. 2 Mass concentrations of PM_{2.5} inside and outside the Pit No.1 display hall, their I/O ratios, and visitor numbers during summer and winter sampling campaigns in 2013

通过2013年冬、夏季采样期间室内、外PM_{2.5}中与人为活动密切相关的几种主要水溶性无机离子质量浓度的日变化趋势(图3)分析,可观察到铵根与硫酸根、铵根与硝酸根均呈现显著的相关性,表明博物馆室内存在对文物具有潜在盐蚀威胁的二次无机气溶胶。而氯离子和钾离子在冬季存在较强的相关性($R=0.96$),显示博物馆周边大范围的生物质燃烧的显著影响。在西安郊区,玉米和小麦秸秆均作为生物质燃料广泛用于家庭烹饪和冬季取暖,其排放及化学转化形成的有机碳、无机碳和可溶盐等,则会对室内文物形成脏污、化学侵蚀和盐蚀等潜在威胁。

表1显示了2013年冬、夏季PM_{2.5}质量浓度及各主要化学组成的I/O比值范围。可发现明显的室内人为活动的影响,1号坑内PM_{2.5}质量浓度、地壳源物质、有机物和元素碳的I/O比

值均大于1,应与近年游客流量的激增、发掘现场及修复区内的人为活动等密切相关。其中,夏季有机组分的I/O比值最高,达到1.35,应与文物保护、修复中使用的醇类溶剂和酯类粘合剂相关。硫酸根、硝酸根及铵根的I/O比值低于2004—2005年的研究结果^[17],显示二次气溶胶的形成略有减少。

2.2 微气候波动

图4反映了秦俑馆1号坑内微气候条件稳定性的现状,包括2013年冬、夏季室内、外的温度和相对湿度日变化和季节差异。由于自然通风的1号坑保护大厅仅对遗址坑及坑内文物起到遮阳避雨的作用,冬、夏季室内温、湿度均随室外温、湿度的波动而变化,而温、湿度的冬、夏季节间的变化幅度达到23.4℃和19.0%。

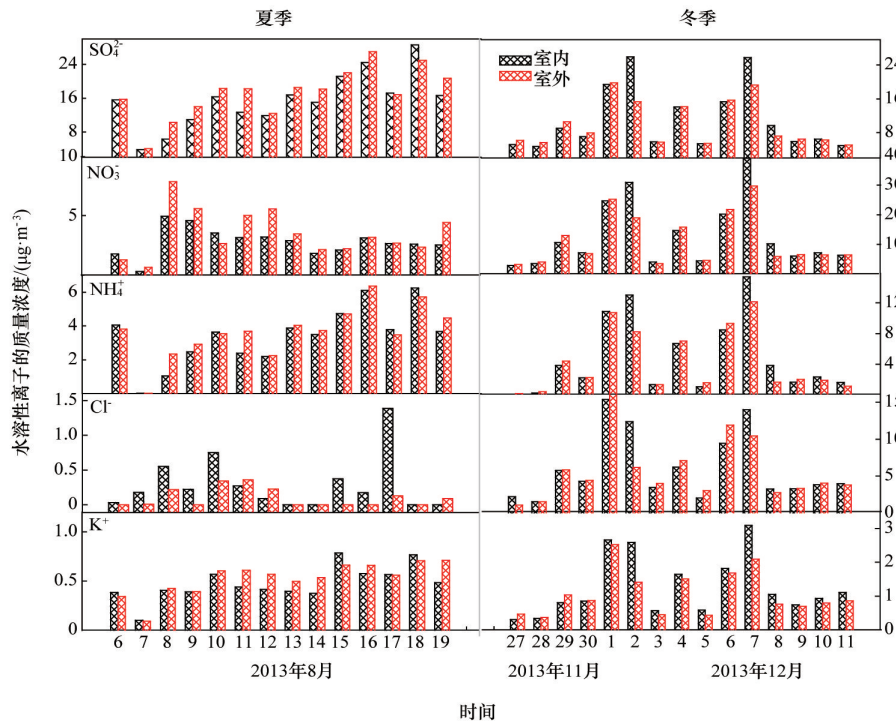


图3 2013年兵马俑博物馆1号坑及室外冬夏季PM_{2.5}中水溶性离子的质量浓度变化
 Fig. 3 Mass concentrations of major water soluble ions in PM_{2.5} inside and outside the Pit No.1 display hall during the summer and winter sampling campaigns in 2013

表1 2013年冬、夏季PM_{2.5}质量浓度及主要组分的I/O比值

Table 1 I/O ratios for PM_{2.5} mass and its major components during summer and winter campaigns in 2013

时间	I/O 比值(平均值±标准偏差)						
	PM _{2.5}	矿物尘	有机物	元素碳	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
夏季	1.06±0.15	1.09±0.21	1.35±0.18	0.93±0.24	0.94±0.21	0.89±0.14	0.87±0.27
冬季	1.03±0.19	0.99±0.27	1.09±0.17	1.17±0.33	1.07±0.46	1.04±0.24	1.08±0.27

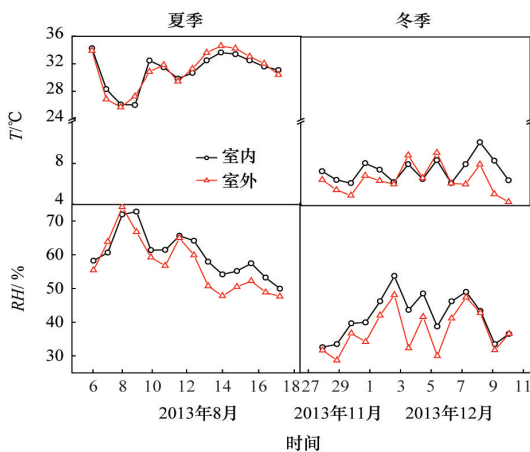


图4 2013年兵马俑博物馆冬夏季1号坑及室外温度, 相对湿度的日变化

Fig. 4 Averaged daily changes of temperature, relative humidity inside and outside Pit No.1 display hall of Emperor Qin's Terra-cotta Museum in the summer and winter sampling campaigns in 2013, respectively

3 讨论

3.1 秦俑馆的旅游规划

作为中国最大的遗址博物馆之一,自20世纪90年代开始,秦俑馆规划了一系列旨在改进园区景观、遗址展示效果和文物保存环境的政策和措施。1990年至今,每年馆内均维持相当规模的园艺绿化工程。2002年,秦俑馆实施了一项能源改造计划,将馆区年耗煤1200 t的冬季采暖燃煤锅炉更新为电加热锅炉。2002至2004年,秦俑馆前门停车场迁至距正门1 km外,正门和停车场之间以0.2 km²的绿化带相隔。2006年,秦始皇帝陵骊山园主题公园项目启动,占地涵盖了目前的秦俑馆及其以西1.5 km的秦始皇陵,截止2007年,规划园区内的26家旅游纪念品加工厂和1002户民宅完成搬迁。由于秦俑馆1号坑大厅具有良好的自然通风条件,相当一部分室内大气气溶胶来源于室外的渗入。上述环境政策的实施减少了博物馆内及周边化石燃料的燃烧排放、道路扬尘和土壤尘的再悬浮水平等,必然降低室内气溶胶粒子的浓度水平。

另一方面,秦俑馆自对公众开放以来,为适应激增的游

客数量,不断改善展出策略,新建旅游设施,这些馆内外的配套设施建设及室内的人为活动即成为潜在的室内颗粒物来源。除日常每周的保洁和清理工作外,每年还会修补、粉刷室内的墙壁和游客通道围栏。1992至1993年,集中清扫1号坑内的土台和夯土隔梁后,数百件修复后的陶俑和陶马重新陈列于隔梁之间的军阵中。2002至2003年,1号坑南侧建成面积为3998 m²的学术报告厅。2004至2005年,紧邻停车场南侧建成兵马俑国际旅游广场。1号坑内共进行过3次大规模的发掘活动,第三次发掘始于2009年,2010年发掘活动结束后,现场清理、修复工作随即展开,目前依然有二、三十名工作人员每天进出1号坑发掘区和后修复区从事文物的现场保护,在文物清理、修复和黏结过程中时常会用到醇类和酯类保护试剂。2010年前,博物馆仅开放2个游客出入口,之后

迫于客流压力全部7个出入口全部开启。

3.2 气溶胶演化特征

图5显示了1993至2013年间秦俑馆1号坑内冬、夏季TSP与PM_{2.5}的质量浓度和化学组成,及1990后各年份的游客数量。自1990年博物馆启动并实施一系列旅游策略和环境改善措施后,室内外气溶胶的质量浓度显著降低。自1993—1994采样年度至2004—2005采样年度,冬、夏季室内TSP的质量浓度降幅分别达到17.9%和68.1%,而冬、夏季PM_{2.5}的质量浓度由2004—2005采样年度至2013采样年度,降幅分别达到59.3%和39.3%。这些都表明,博物馆及周边持续改善的植被绿化和燃煤消耗的减少,降低了博物馆室外的大气污染物排放,进而使室内TSP和PM_{2.5}的质量浓度显著下降。

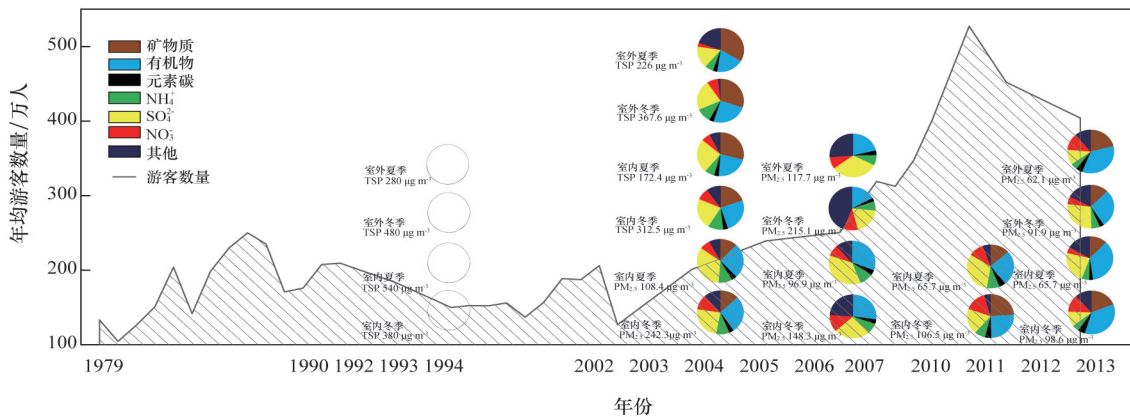


图5 1993至2013年游客数量、室内外气溶胶质量浓度及物质平衡

Fig. 5 Tourist number, mass concentrations and material balance of PM_{2.5} and TSP collected inside and outside the Pit No. 1 Display Hall during winter and summer sampling campaigns from 1993 to 2013

表2列出了2013年冬、夏季采样期间俑馆1号坑室内PM_{2.5}的化学组成,与2004—2005采样年度^[17]和2011年^[25]的室内PM_{2.5}化学组成相比,尽管2013年冬、夏季PM_{2.5}的质量浓度较2004—2005年度和2011年同季节内均显著降低,但地壳源物质、二次气溶胶、有机碳OC和元素碳EC等各主要化学组成所占的比率无显著差异。3次采样中,主要的水溶性无机离子均为硫酸根、硝酸根和铵根,显示存在明显的人为活动影响。3种离子之和分别占2013年冬、夏季PM_{2.5}质量浓度的32.7%和29.1%,略低于2004—2005年度夏季的50.7%和冬季的44.7%,应与博物馆内供暖锅炉改造、博物馆周边停车场、工厂和住户的搬迁,减少了二次气溶胶前驱气体的排放有关。钾元素的冬、夏季比率在2004—2005年度、2011年和2013年均维持在较高水平,分别为4.7、2.4及3.0,显示博物馆周边农村普遍采用生物质燃料提供冬季采暖。

借助阴(anion)阳(cation)离子平衡(equivalence)计算(式(1)、式(2)),表3列出秦俑馆1号坑内PM_{2.5}中阴阳离子间的相关性关系。2004至2013年的4次气溶胶采样分析结果显示,绝大多数PM_{2.5}中阴阳离子的相关系数(R²)均超过0.9,表明室内PM_{2.5}中各二次无机离子组分具有相同的来源。尽管

从2004—2005年度至2013年,酸性二次无机离子硫酸根和硝酸根的质量浓度均呈现降低趋势,且因客流和发掘活动的增加,地壳源在PM_{2.5}中的百分含量略有上升,但冬、夏季阴阳离子平衡方程的斜率均大于1.2,即1号坑内的大气细粒子均显酸性^[29],对文物存在潜在的化学风化威胁。

$$c_{CE} = \rho_{Na^+}/23 + \rho_{NH_4^+}/18 + \rho_{K^+}/39 + \rho_{Mg^{2+}}/12 + \rho_{Ca^{2+}}/20 \quad (1)$$

$$c_{AE} = \rho_{Cl^-}/35.5 + \rho_{NO_3^-}/62 + \rho_{SO_4^{2-}}/48 \quad (2)$$

式中,c_{AE}为阴离子物质的量浓度,c_{CE}为阳离子物质的量浓度,单位为mol·m⁻³。

硫的氧化速率(SOR)和氮的氧化速率(NOR)可分别用来表示大气中SO₂和NO₂形成硫酸盐和硝酸盐二次气溶胶的转化程度,即

$$SOR = n - n_{SO_2} / (n - n_{SO_2} + n - n_{SO_2}) \quad (3)$$

$$NOR = n - n_{NO_2} / (n - n_{NO_2} + n - n_{NO_2}) \quad (4)$$

式中,n-代表物质的量。通常一次排放过程的SOR小于0.10^[30,31],如发生SO₂的光化学转化,则SOR值大于0.10^[32]。表4显示,2006—2007年度和2013年冬、夏季采样期间室内外的SOR和NOR值均大于0.10,即室内、外均存在SO₂和NO₂的

表2 2004—2005年度、2011年和2013年冬、夏季采样期室内PM_{2.5}的质量浓度及化学组成

Table 2 Statistical summary of indoor and outdoor PM_{2.5} chemical composition for 24-hour integrated samples acquired over summer and winter periods in 2004—2005, 2011, and 2013 campaigns at the Emperor Qin's Terra-Cotta Museum in Xi'an, China

PM _{2.5}	时间	质量浓度/(μg·m ⁻³)									
		PM _{2.5}	OC	EC	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	K
室内	夏季	65.7±17.1	14.6±3.8	1.7±0.6	2.9±1.2	15.2±6.5	3.4±1.7	0.1±0	1.1±0.4	0.5±0.2	0.4±0.2
	冬季	98.6±58.5	22.2±11.5	4.7±3.2	12.8±11.1	11±7.4	4.8±4.9	0.2±0.1	1.4±0.5	1.3±0.9	1.2±0.7
室外	夏季	62.1±13.1	10.9±2.9	1.9±0.7	3.6±2	16.9±5.9	3.7±1.5	0.1±0	1.2±0.4	0.5±0.2	0.4±0.2
	冬季	91.9±45.7	20.1±9.4	4.0±2.6	11.5±8.7	10.3±5.3	4.3±4.1	0.2±0	1.5±0.5	1.1±0.6	1.1±0.5
室内	夏季	65.7±31.1	12.0±3.0	3.2±1.7	7.9±6.8	23.2±12.1	6.5±4.2	0.2±0.1	1.7±0.5	1.0±0.6	1±0.7
	冬季	106.5±58.2	17.0±4.5	4.5±1.8	16.3±13.7	20.1±12.5	8.1±5.7	0.3±0.1	1.8±0.5	2.1±1.2	2.4±1.3
室内	夏季	108.4±30.3	17.6±2.2	3.9±0.6	8.0±4.1	36.6±14.5	10.3±4.6	0.1±0.1	1.5±0.4	1.1±0.4	0.9±0.4
	冬季	242.3±189.0	41.7±27.8	7.7±5.7	27.2±20.5	58.9±45.0	22.3±17.9	0.4±0.3	2.2±1.9	3.8±2.4	4.2±3.0

PM _{2.5}	时间	质量浓度/(ng·m ⁻³)									
		Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr
室内	夏季	Pb	16.8±11.2	0.2±0.8	28.4±10.3	285.2±115.8	1.2±2	6.5±3.6	207.6±114.1	7.3±8.6	3.7±3.2
	冬季	6.5±12.2	47.2±27.7	42.5±13.5	1.4±1.8	51.6±19.2	650.2±181	1.8±2.7	16.2±7.5	503.9±298.2	8.8±12.3
室外	夏季	14.1±13	1±2.7	126.6±61.8	17.2±10.2	1.3±2.4	28.1±11.5	274.7±141.4	0.6±1	6±4.2	231.1±150.1
	冬季	4.3±7.7	5.1±4.7	4.9±12.6	62.5±36.8	47.4±15	0.9±1.2	49.1±23.1	680.7±193.5	0.1±0.4	13.8±5.9
室内	夏季	450.8±259.9	8.2±10.9	10.3±10.1	3.7±5.6	109.5±48.3	19.4±12.5	1±1.3	26.2±16.7	346.7±160.4	4±2.2
	冬季	10.4±4.7	334.1±213.4	5.3±9.7	9.1±7.3	7.7±3.9	98±49.3	65.8±33.3	1.5±2	62.2±36.1	897.1±435.1
室内	夏季	4.8±1.9	22.7±9.6	484.1±268.2	32.7±43.8	17.2±8	20.9±13.1	267.7±179.9	65.2±21.4	4.4±3.5	35.5±13.5
	冬季	459.3±136.9	6.4±5.9	7.3±2.1	305.0±183.8	19.8±6.1	14.1±13.6	10.3±9.7	154.0±75.2	162.7±190.3	13.3±10.5

表3 2004—2005年度、2006—2007年度、2011年和2013年室内PM_{2.5}中阴阳离子平衡

Table 3 Cation and anion balance in indoor PM_{2.5} samples collected during several seasonal sampling campaigns from 2004 to 2013

时间	夏季	冬季	参考文献
2013	$C_{\text{Ae}}=1.28C_{\text{Ce}^+}$ 0.03 $R^2=0.97$	$C_{\text{Ae}}=1.41C_{\text{Ce}^+}$ 0.004 $R^2=0.99$	本研究
2011	$C_{\text{Ae}}=1.22C_{\text{Ce}^-}$ 0.16 $R^2=0.98$	$C_{\text{Ae}}=1.27C_{\text{Ce}^-}$ 0.22 $R^2=0.99$	[25]
2006—2007	$C_{\text{Ae}}=1.21C_{\text{Ce}^-}$ 0.27 $R^2=0.69$	$C_{\text{Ae}}=1.21C_{\text{Ce}^-}$ 0.37 $R^2=0.96$	[24]
2004—2005	$C_{\text{Ae}}=1.38C_{\text{Ce}^-}$ 0.05 $R^2=0.98$	$C_{\text{Ae}}=1.08C_{\text{Ce}^+}$ 0.08 $R^2=1.0$	[17]

表4 2006—2007及2013年冬夏季1号坑及室外SOR和NOR

Table 4 SOR and NOR inside and outside the Pit No.1 Display Hall of Emperor Qin's Terra-cotta Museum during summer and winter sampling campaigns from 2006 to 2013

时间	SOR		NOR	
	室内	室外	室内	室外
2013年夏季	0.48	0.53	0.13	0.13
2013年冬季	0.26	0.12	0.14	0.14
2006年夏季	0.53	0.60	0.41	0.57
2006年冬季	0.43	0.39	0.33	0.34

光化学反应。夏季SOR值略高与冬季,即夏季高温、高湿和较强的太阳辐射更利于硫酸盐化反应的进行,且夏季高浓度的氨气的存在也促进了对文物具有潜在盐蚀威胁的二次气溶胶粒子的形成^[33]。

3.3 微气候演化特征

表5列出1989年至2013年数次采样监测中的微气候条件记录,过去的20多年中,冬季的室内温度上升了2.6℃,夏季则上升了6.9℃,与西安市环境大气的温度变化趋势一

致^[34]。从1989年至2013年,冬季室内相对湿度下降了26.1%,夏季则下降了12.1%。历次采样期间,室内温度在冬季的波动范围介于5.3~18.2℃,夏季则介于9.0~17.7℃。室内温度的冬、夏季季节差异显著,平均差值达到23.4℃。室内相对湿度的波动在冬季平均达到35.2%,夏季则为25.3%,季节变化介于27.9%到58.5%,平均值达到43.5%。1号坑具有良好的自然通风条件,室内的温、湿度条件在季节内、季节间的波动会对文物的长久保存产生不利影响。

表5 1989至2013年各次采样中室内外冬夏季温度及相对湿度记录

Table 5 Winter and summer temperature and relative humidity records inside the Pit No.1 Display Hall of Emperor Qin's Terra-cotta Museum during several sampling campaigns from 1989 to 2013

时间	T/℃			RH/%			参考文献	
	平均值±标准偏差	最大值	最小值	平均值±标准偏差	最大值	最小值		
2013-11—2013-12	7.3±1.9	13.2	2.8	40.9±3.3	57.6	20.0	本研究	
冬季	2006-12	4.9±5.5	16.3	-1.9	53.5±18.1	68.4	22.8	[24]
	2005-01	2.3±1.8	5.3	0	64.0±7.8	78.0	48.0	[17]
	1989-12	4.7±3.1	6.6	-2.0	67.0±10.8	80.1	52.6	[23]
	2013-08	30.7±2.2	37.5	23.2	59.9±3.2	78.5	43.0	本研究
夏季	2006-08	32.2±5.7	40.3	22.6	45.2±1.9	51.3	40.2	[24]
	2004-08	26.2±3.5	32.4	21.9	70.8±7.3	80.0	56.0	[17]
	1989-08	23.8±2.8	31.2	22.2	72.0±11.8	84.5	53.9	[23]

4 结论

1989至2013年间秦俑馆1号坑陈列保护厅历次室内空气溶胶的采样、监测和分析结果显示,博物馆的长期旅游规划和环境措施明显促进了室内空气质量的改善,大厅内气溶胶的质量浓度在过去十年客流量成倍增加的情况下,仍呈现了显著下降的趋势。室内PM_{2.5}中地壳源物质、二次气溶胶、有机碳和元素碳等各主要化学组成所占的比率无显著差异。主要的水溶性无机离子均为硫酸根、硝酸根和铵根,3种离子之和在冬、夏季PM_{2.5}质量浓度中所占百分比自2004至2013略有降低,应与博物馆内供暖锅炉改造、博物馆周边停车场、工厂和住户的搬迁,二次气溶胶前驱气体的排放减少有关。钾元素的冬、夏季比率在2004—2005年度、2011年和2013年均维持在较高水平,显示博物馆周边农村普遍采用生物质燃料提供冬季采暖。然而,1号坑内PM_{2.5}质量浓度、地壳源物质、有机物和元素碳的I/O比值均大于1,应与近年游客流量的激增、发掘现场及修复区内的人为活动等密切相关。室内活动对保护大厅内的气溶胶质量浓度和各化学组成变化的影响日趋显著,需引起注意。应在博物馆建筑物结构改造的基础上,增加有效的通风和过滤系统、改善地面铺设、改进清洁方式,以减小室内活动对气溶胶污染物对文物的潜在威胁。

参考文献(References)

- [1] Thomson G. Air pollution—A review for conservation chemists[J]. *Studies in Conservation*, 1965, 10(4): 147-167.
- [2] Baer N S, Banks P N. Indoor air pollution: Effects on cultural and historical materials[J]. *International Journal of Museum Management Curatorship*, 1985, 4(1): 9-20.
- [3] Brimblecombe P. The composition of museum atmospheres[J]. *Atmospheric Environment*, 1990, 24(1): 1-8.
- [4] Nazaroff W W, Salmon L G, Cass G R. Concentration and fate of airborne particles in museums[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24(1): 66-77.
- [5] Brimblecombe P, Blades N, Camuffo D, et al. The indoor environment of a modern museum building, the sainsbury centre for Visual Arts, Norwich, UK[J]. *Indoor Air*, 1999, 9(3): 146-164.
- [6] De Bock L A, van Grieken R E, Camuffo D, et al. Microanalysis of museum aerosols to elucidate the soiling of paintings: Case of the Correr Museum, Venice, Italy[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(11): 3341-3350.
- [7] Broughton L. Report of commission on the site for a new National Gallery [J]. *British Sessional Papers, House of Commons, Session*, 1857, 2: 24.
- [8] Ligocki M P, Liu H I H, Cass G R, et al. Measurements of particle deposition rates inside southern California museums[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1990, 13(1): 85-101.
- [9] Grosjean D, Salmon L G, Cass G R. Fading of organic artists' colorants by atmospheric nitric acid: Reaction products and mechanisms[J].

- Environmental Science & Technology, 1992, 26(5): 952-959.
- [10] Gysels K, Deutsch F, van Grieken R. Characterisation of particulate matter in the Royal Museum of fine arts, Antwerp, Belgium[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(25): 4103-4113.
- [11] Camuffo D, Brimblecombe P, van Grieken R, et al. Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy[J]. Science of the Total Environment, 1999, 236(1): 135-152.
- [12] Worobiec A, Samek L, Karaszkiwicz P, et al. A seasonal study of atmospheric conditions influenced by the intensive tourist flow in the Royal Museum of Wawel Castle in Cracow, Poland[J]. Microchemical Journal, 2008, 90(2): 99-106.
- [13] 曹军骥. 我国PM_{2.5}污染现状与控制对策[J]. 地球环境学报, 2012, 3: 1030-1036.
Cao Junji. Pollution status and control strategies of PM_{2.5} in China[J]. Journal of Earth Environment, 2012, 3: 1030-1036.
- [14] Christoforou C S, Salmon L G, Cass G R. Fate of atmospheric particles within the Buddhist cave temples at Yungang, China[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(12): 3425-3434.
- [15] Christoforou C S, Salmon L G, Cass G R. Passive filtration of airborne particles from buildings ventilated by natural convection: Design procedures and a case study at the Buddhist cave temples at Yungang, China[J]. Aerosol Science & Technology, 1999, 30(6): 530-544.
- [16] Cao J, Rong B, Lee S, et al. Composition of indoor aerosols at Emperor Qin's Terra-cotta Museum, Xi'an, China, during summer, 2004[J]. China Particuology, 2005, 3(3): 170-175.
- [17] Cao J, Li H, Chow J C, et al. Chemical composition of indoor and outdoor atmospheric particles at Emperor Qin's Terra-cotta Museum, Xi'an, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2011, 11(1): 70-79.
- [18] Hu T, Lee S, Cao J, et al. Characterization of winter airborne particles at Emperor Qin's Terra-cotta Museum, China[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(20): 5319-5327.
- [19] Hu T, Cao J, Ho K, et al. Winter and summer characteristics of airborne particles inside Emperor Qin's Terra-Cotta Museum, China: A study by scanning electron microscopy-energy dispersive X-Ray spectrometry[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2011, 61(9): 914-922.
- [20] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.
- [21] 曹军骥. PM_{2.5}与环境[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
Cao Junji. PM_{2.5} and environment[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [22] 秦始皇兵马俑博物馆年鉴[M]. 1990—2013.
Yearbook of Emperor Qin's Terra-cotta Museum[M]. 1990—2013.
- [23] 张志军. 秦始皇兵马俑保护研究[M]. 西安: 陕西人民教育出版社, 1998.
- Zhang Zhijun. Study on environmental quality of Emperor Qin's Terra-cotta Museum[M]. Xi'an: Shaanxi People's Education Press, 1998.
- [24] 董俊刚. 兵马俑博物馆室内气溶胶理化特征与来源解析[D]. 西安: 中国科学院地球环境研究所, 2008.
Dong Jungang. The physical and chemical characteristics and source appointment of indoor aerosols at Emperor Qin's Terra-cotta Museum, Xi'an, China[D]. Xi'an: Institute of Earth Environment, CAS, 2008.
- [25] 李华, 王文佳, 赵凤艳, 等. 被动采样—离子色谱法对秦俑遗址环境腐蚀性气体的检测研究[J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26(4): 54-61.
Li Hua, Wang Wenjia, Zhao Fengyan, et al. Passive sampling and ion chromatography measurement of corrosive gases in Emperor Qin's Terracotta Warriors and Horses Museum[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2014, 26(4): 54-61.
- [26] Xu H M, Cao J J, Ho K F, et al. Lead concentrations in fine particulate matter after the phasing out of leaded gasoline in Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 46: 217-224.
- [27] Chow J C, Watson J G. Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles[J]. Elemental Analysis of Airborne Particles, 1999, 1: 97-137.
- [28] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(11): 1451-1460.
- [29] Kerminen V M, Hillamo R, Teinilä K, et al. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: Implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(31): 5255-5265.
- [30] Pierson W R, Brachaczek W W, McKee D E. Sulfate emissions from catalyst-equipped automobiles on the highway[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1979, 29(3): 255-257.
- [31] Truex T J, Pierson W R, McKee D E. Sulfate in diesel exhaust[J]. Environmental Science & Technology, 1980, 14(9): 1118-1121.
- [32] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, 24(4): 815-822.
- [33] Cao J J, Zhang T, Chow J C, et al. Characterization of atmospheric ammonia over Xi'an, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2009, 9(2): 277-289.
- [34] 金丽娜, 王建鹏, 张弘. 近40 a来西安市区与郊县气温变化特征对比[J]. 干旱气象, 2013, 31(4): 720-725.
Jin Lina, Wang Jianpeng, Zhang Hong. Comparative analysis on temperature changes in city and suburbs of Xi'an over the past 40 years [J]. Journal of Arid Meteorology, 2013, 31(4), 720-725.

(编辑 田恬)

 科技导报
SCIENCE & TECHNOLOGY REVIEW

《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。