环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.3
第40卷 第3期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第3期
2019年3月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第 40 卷 第 3 期 2019 年 3 月
Vol. 40, No. 3 Mar., 2019

沈阳市采暖期与非采暖期空气 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源分析

张显[1], 田莎莎[1], 刘盈盈[2], 赵雪艳[2], 余浩[2,3], 张辉[1*], 陈莉[1], 王歆华[2]

(1. 天津师范大学地理与环境科学学院, 天津 300387; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 为了研究沈阳市采暖期与非采暖期空气 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源, 于 2015 年 1 月 29 日~2016 年 1 月 26 日在沈阳市采集 $PM_{2.5}$ 有效样品 113 组, 并分析了其载带的水溶性离子、碳组分及元素组分. 结果表明, 采样期间沈阳市 $PM_{2.5}$ 质量浓度均值为 66 $\mu g \cdot m^{-3}$, 其中 31.0% 的样品超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 日均值二级标准(75 $\mu g \cdot m^{-3}$), 采暖期 $PM_{2.5}$ 的平均浓度和超标率(90 $\mu g \cdot m^{-3}$、68.6%)明显高于非采暖期(51 $\mu g \cdot m^{-3}$、31.4%). 采样期间 21 种元素(除了 Mg、Ti、Ca、Fe、Si)、水溶性离子(除 Ca^{2+} 以外)和 OC、EC 质量浓度均呈现出采暖期高于非采暖期的趋势; $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值表明非采暖期受移动源影响明显增加, 燃煤等固定源仍是采暖期 $PM_{2.5}$ 的主要来源, $PM_{2.5}$ 中水溶性离子是固定源和移动源共同作用的结果; 氮氧化率(NOR)和硫氧化率(SOR)分析得到 NO_x 二次转化程度较弱, SO_2 二次转化程度较强, 特别是在非采暖期; 富集因子结果表明 EF 值较高的元素主要来自燃煤、交通污染和工业排放. $PM_{2.5}$ 组分重构质量与实测质量呈现较好的相关性, 采暖期和非采暖期 $PM_{2.5}$ 中主要组分均为有机物(OM 28.0%、23.1%)、矿物尘(MIN 14.5%、26.0%)和 SO_4^{2-} (15.1%、19.9%), $PM_{2.5}$ 受二次粒子、燃烧源和扬尘源影响较大.

关键词: 沈阳市; 采暖期; 非采暖期; $PM_{2.5}$; 污染特征; 质量重构

中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)03-1062-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201807166

Pollution Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Heating and Non-heating Periods in Shenyang

ZHANG Xian[1], TIAN Sha-sha[1], LIU Ying-ying[2], ZHAO Xue-yan[2], YU Hao[2,3], ZHANG Hui[1*], CHEN Li[1], WANG Xin-hua[2]

(1. School of Geographic and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: To study the atmospheric $PM_{2.5}$ pollution characteristics and sources in heating and non-heating periods in Shenyang, 113 groups of effective $PM_{2.5}$ samples were collected from January 29, 2015 to January 26, 2016, and the water-soluble ions, carbon constituents and elements in $PM_{2.5}$ were tested. The results indicated that the average $PM_{2.5}$ mass concentration in Shenyang during the sampling period was 66 $\mu g \cdot m^{-3}$. Among the sampled $PM_{2.5}$ concentrations, 31.0% exceeded the daily value of the secondary standard limit of the Chinese National Ambient Air Quality Standard (75 $\mu g \cdot m^{-3}$). The average concentration and over-standard rate of $PM_{2.5}$ in the heating period (90 $\mu g \cdot m^{-3}$, 68.6%) was higher than that of the non-heating period (51 $\mu g \cdot m^{-3}$, 31.4%). The concentrations of the 21 elements (except Mg, Ti, Ca, Fe, and Si), water-soluble ions (except Ca^{2+}), OC, and EC were all higher in the heating period than in the non-heating period. The ratio of $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ showed that the influence of moving source increased obviously in the non-heating period, and fixed source was still the main contributor in the heating period. The water-soluble ions were the result of the interaction of fixed source and moving source. The NOR and SOR analyses showed that the secondary conversion of NOx was weak, and the secondary conversion of SO_2 was obvious, especially in the non-heating period. The enrichment factor showed that the elements with high EF value mainly came from coal burning, traffic pollution, and industrial emissions. The reconstructed $PM_{2.5}$ masses were highly correlated with the measured ones. The main constituents of $PM_{2.5}$ in both heating and non-heating seasons were organic matter (28.0%, 23.1%), mineral dust (14.5%, 26.0%), and sulfate (15.1%, 19.9%), and $PM_{2.5}$ was mainly affected by the secondary particles, combustion sources and dust sources.

Key words: Shenyang; heating period; non-heating period; $PM_{2.5}$; pollution characteristics; mass closure

空气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 也称为可入肺颗粒物, 水溶性离子、含碳物质、地壳元素和各种微量元素是 $PM_{2.5}$ 的主要化学组分. 虽然 $PM_{2.5}$ 在环境空气中含量很少, 但它具有粒径小, 比表面积大, 活性强,

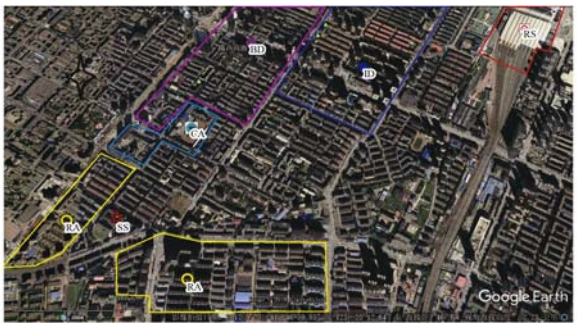
收稿日期: 2018-07-20; **修订日期**: 2018-09-14
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212503)
作者简介: 张显(1988~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气颗粒物来源解析, E-mail:1021477615@qq.com
* 通信作者, E-mail:zhang_hui69@163.com

易载带有毒、有害物质，且在空气中滞留时间长、传输距离远的特征，因此对人体健康、空气环境质量及整体气候变化等有重要的影响[1]．在过去的 30 年里，中国快速的工业化和城市化造成了严重的空气污染，主要表现为空气质量恶化和能见度下降等现象[2]．根据 2017 年中国生态环境状况公报，全国约有 64.2% 的城市 $PM_{2.5}$ 超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 年均二级标准 (35 $\mu g \cdot m^{-3}$)，$PM_{2.5}$ 已经成为我国大多数城市环境空气首要污染物，是引发雾-霾等重污染天气的关键性污染因子[3]．因此，近年来关于 $PM_{2.5}$ 化学组分特征及来源解析的研究日益增多，但是，已有研究大多集中在京津冀、长三角和珠三角等区域的热门地区和城市[4~6]，对东北地区空气颗粒物的研究仍然较少[7, 8]．

沈阳市是中国东北地区重要的中心城市，是中国典型工业区，装备制造业、现代建筑业发达，此类工业生产活动会有大量的 SO_2、NO_2、非甲烷烃 (NMHC)、颗粒物等污染物排放，空气颗粒物来源复杂．根据辽宁省环境状况公报和中国空气质量在线监测平台数据，2013 年以来沈阳市 $PM_{2.5}$ 年均浓度呈下降趋势，但仍超过环境空气质量二级标准，多发性、持续性的雾-霾天气仍比较严重，尤其在采暖期间，工业与采暖燃煤叠加排放，加之不利的气象传输与扩散条件，重雾-霾天仍频繁出现．沈阳市已有的颗粒物化学组分及来源解析研究多集中在单个组分的浓度特征、粒径分布特征及来源方面，缺乏较为系统的分析研究，并且对 $PM_{2.5}$ 的研究较少，观测时间较短 (采暖期或重污染过程)．如李晶等[9]研究了沈阳市采暖期 (2015 年 12 月 ~2016 年 3 月)、非采暖期 (2016 年 4 月、7 月、8 月和 10 月) 环境空气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 的污染特征．Hong 等[10]研究了沈阳市冬季几次雾-霾污染过程中 $PM_{2.5}$ 水溶性离子污染特征，并基于后向轨迹和主成分分析法，研究了不同类型污染过程的污染物来源．曲健等[11]分析了沈阳市采暖期 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的组成和污染特征．因此研究沈阳市长时间序列的采暖期与非采暖期空气 $PM_{2.5}$ 质量浓度及化学组分特征差异并进行来源分析，对评价环境空气质量、制定控污政策及保障人体健康具有重要意义．

1　材料与方法

采样点布设在沈阳市环境保护局铁西分局监测站楼顶 (E123°21′38″，N41°46′50″，图 1)，距离地面 22 m，周边建筑物阻挡较少，无明显的局地污染源．采样点周围多为居住区、学校、商业区及交通枢纽站，人口数量相对较多．于 2015 年 1 月 29 日 ~2016 年 1 月 26 日 (非采暖期为 2015 年 4 月 1 日 ~2015 年 10 月 31 日，采暖期为 2015 年 1 月 29 日 ~2015 年 3 月 31 日和 2015 年 11 月 1 日 ~2016 年 1 月 26 日) 在沈阳市进行 $PM_{2.5}$ 手工采样，每隔 2 d 采样一次，每次采集 23 h，共采集有效样品 113 组．采样仪器选用德国康姆德润达测量技术有限公司的便携式小流量颗粒物采样器 (LVS，采样流量为 16.7 $L \cdot min^{-1}$)，按照环境空气颗粒物 (PM_{10} 和 $PM_{2.5}$) 采样器技术要求及检测方法进行采样．根据《环境空气颗粒物 ($PM_{2.5}$) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656-2013) 中滤膜的技术指标要求并进行化学本底测试，每天同时使用石英纤维膜和 Teflon 膜 (美国 Whatman 公司，ϕ47 mm) 采集 $PM_{2.5}$ 样品，并结合这两种滤膜的特性[12]：① Teflon 膜机体物质单一，所含需要分析的目标元素低，用于分析元素，而石英膜主要成分石英 (目标元素有 Si) 同时其它元素也较多不适合分析元素，Teflon 膜因水溶性离子本底较低也适合分析水溶性离子，但带支撑环的 Teflon 膜不易分割，所以一般整张分析元素；②石英滤膜耐高温，烘烤温度可以在 900℃ 去除有机物本底，适合分析 OC 和 EC；同时石英滤膜水溶性阴阳离子的本底也较低，滤膜也容易分割，因此使用石英滤膜各 1/4 分别分析 OC、EC 和水溶性离子．滤膜采样前后均放在温度 (20 ± 1)℃ 和相对湿度 (50% ± 5%) 的恒温恒湿箱内平衡 24 h 后用百万分之一自动天平 (德国康姆德润达 AWS-1 型) 进行称重．之后滤膜放入滤膜盒中密封保存备用，样品采集后，滤膜盒放入 −20℃ 的冰箱中冷冻保存．本文对 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子、碳组分及元素样品的具体分析方法和质量控制参照赵雪艳等[13]的研究．



SS：采样点；RA：居住区；CA：学校；
BD：商业区；RS：火车站；ID：工业区

图 1　沈阳市 $PM_{2.5}$ 采样点示意

Fig. 1　Location of the sampling site

2　结果与讨论

2.1　沈阳市 $PM_{2.5}$ 污染特征

图 2 为采样期间沈阳市气象条件与空气 $PM_{2.5}$

浓度变化，$PM_{2.5}$质量浓度均值为 66 μg·m^{-3}，日均值变化范围为 18 ~ 207 μg·m^{-3}，其中 31.0% 的样品超过《环境空气质量标准》日均值二级标准(75 μg·m^{-3})，其中采暖期、非采暖期平均浓度分别为 90 μg·m^{-3}、51 μg·m^{-3}，日均值超标率分别为 68.6%、31.4%，可见沈阳市 $PM_{2.5}$污染较为严重，尤其是在采暖期. 其原因主要是采暖期间城市对燃煤需求增加，污染物排放量增大；同时寒冷天气路面易结冰，机动车行驶速率降低，在外滞留时间延长，污染物排放也变高[14]. 2015 年 10 月 25 日，$PM_{2.5}$浓度达到最大值，是二级标准的 2.76 倍，出现峰值主要是由于沈阳市周边地区提前供暖，且正值东北地区秋冬交替，大量作物秸秆不完全燃烧，加之沈阳市“弱风区”地形、季风天气，受小风(1.5 m·s^{-1})和低温(0℃左右)、逆温等静稳条件的影响显著，导致严重空气污染[15, 16].

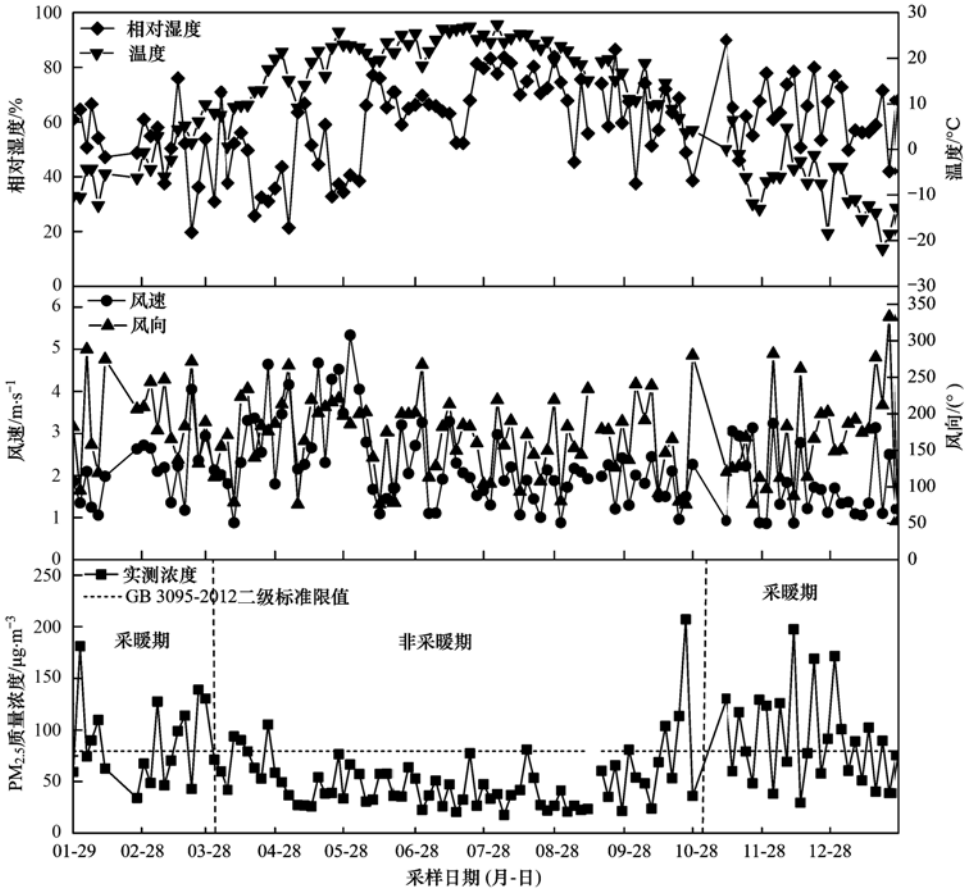


图 2 2015 年沈阳市气象条件与 $PM_{2.5}$浓度变化

Fig. 2 Variation of meteorological conditions and $PM_{2.5}$ concentration in Shenyang(2015)

2.2 沈阳市 $PM_{2.5}$载带的水溶性离子污染特征

沈阳市全年、采暖期与非采暖期水溶性离子浓度显示如图 3. 监测期间 9 种水溶性离子质量浓度均值为 27.34 μg·m^{-3}，占 $PM_{2.5}$浓度的 41.7%，各离子平均浓度依次为：$SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > F^-$，水溶性离子(除 Ca^{2+}以外)浓度均呈现出采暖期高于非采暖期的趋势. 其中 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+ 这三者浓度之和占离子总量的 83.6%，是 $PM_{2.5}$中的主要污染离子. 采暖期 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+ 和 Cl^-的浓度明显高于非采暖期，分别为非采暖期的 1.5、2.1、2.2 和 3.1 倍. $PM_{2.5}$中 SO_4^{2-} 主要来源于化石燃料燃烧及其气态前体物 SO_2 的二次转化，沈阳市采暖期气温低，采暖燃煤与工业燃煤叠加排放是采暖期高浓度 SO_4^{2-} 的主要原因. NO_3^- 主要来源于机动车尾气、工业企业尾气和燃料燃烧等产生的 NO_x 二次转化生成[17]，采暖期机动车冷启动时间延长，且采暖期气温多在 0℃以下，路面易结冰，机动车行驶速度降低延长了行车时间，使得尾气排放量增加，加之在温度较低、相对湿度较高情况下有利于 NO_3^- 以 NH_4NO_3 颗粒的形态存在[18]，所以非采暖期 NO_3^- 明显低于采暖期. NH_4^+ 主要由其前体气体 NH_3 通过气相、水相与酸性物质 H_2SO_4、HNO_3 和 HCl 等反应生成，其中也有一部分来自生物体，特别是农田排放和有机质腐化[1]，沈阳市 10 月进入秋收季节，生物质燃烧及有机质腐化排放增加，随之 11 月 1 日进入

采暖期，需使用大量能源供暖，致使 NH_4^+ 采暖期浓度更高. Cl^- 在非采暖期无明显波动，而在采暖期由于燃煤、秸秆焚烧及工业排放造成 Cl^- 的浓度明显增加. 同时，在采暖期常出现静风天气，大气层结较稳定，气溶胶离子难以稀释和扩散[16].

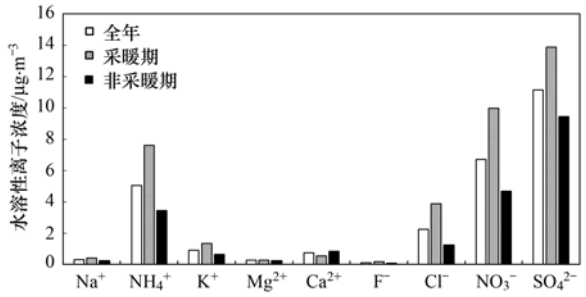


图 3　$PM_{2.5}$ 中水溶性离子质量浓度

Fig. 3　Mass concentrations of water-soluble ions in $PM_{2.5}$

水溶性离子的相关性及日变化如表 1 和图 4 所示. $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 与 K^+、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 有显著相关性（r 为 0.796、0.667、0.834、0.732，$P<0.01$），表明 NH_4^+ 可能以 NH_4Cl、NH_4NO_3、$(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4 等形式存在. K^+ 在采暖期和秋收季节浓度较高，且与 Cl^-、NO_3^- 有显著相关性（r 为 0.852、0.809，$P<0.01$），表明 K^+ 与 Cl^- 具有同源性，主要来自化石燃料和生物质的燃烧，K^+ 可能以 KNO_3 等形式存在. Ca^{2+} 大部分来源于土壤扬尘，最高浓度出现在 3～5 月，在 $PM_{2.5}$ 中占比为非采暖期 0.8%，采暖期 0.3%，可见采暖期 Ca^{2+} 的浓度小于非采暖期，一方面由于非采暖期建筑施工活动增加，受建筑扬尘的影响较大；另一方面，沈阳市春季干旱同期，平均风速达到3.8 m·s^{-1}，土壤风沙尘贡献较高. Na^+ 与 K^+、F^- 和 SO_4^{2-} 有显著相关性（r 为 0.626、0.614 和 0.669；$P<0.01$），表明 Na^+ 与 K^+、F^- 和 SO_4^{2-} 具有较高同源性，主要来自生物质燃烧和燃煤，Na^+ 可能以 Na_2SO_4 的形式存在.

表 1　$PM_{2.5}$ 中水溶性离子相关系数矩阵[1)]

Table 1　Matrix of correlation coefficients between different ions in $PM_{2.5}$

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Na^+	1								
NH_4^+	0.514 **	1							
K^+	0.626 **	0.796 **	1						
Mg^{2+}	0.518 **	−0.030	0.222 *	1					
Ca^{2+}	0.136	−0.173	−0.027	0.337 **	1				
F^-	0.614 **	0.236 *	0.325 **	0.436 **	−0.073	1			
Cl^-	0.507 **	0.667 **	0.852 **	0.115	−0.128	0.387 **	1		
NO_3^-	0.473 **	0.834 **	0.809 **	0.098	−0.018	0.122	0.600 **	1	
SO_4^{2-}	0.669 **	0.732 **	0.539 **	0.158	−0.036	0.334 **	0.308 **	0.616 **	1

1) * * 表示 $P<0.01$，* 表示 $P<0.05$

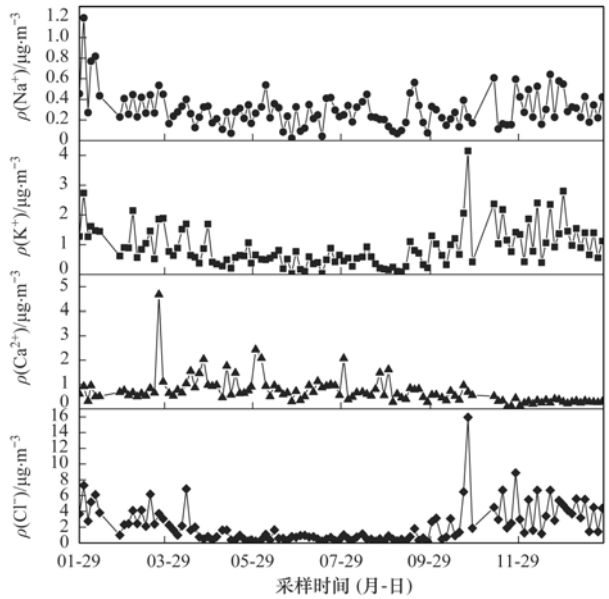


图 4　2015 年水溶性离子浓度日变化特征

Fig. 4　Diurnal variation characteristics of water-soluble ion concentration in 2015

根据颗粒物中水溶性离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的量浓度比可以判断机动车等移动源和燃煤等固定源对颗粒物中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 贡献程度的相对大小[19]. 沈阳市 $PM_{2.5}$ 中 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的范围为 0.18～5.99，采样期内均值为 0.98，与北京（1.05）[20] 相近，低于美国机动车污染最为严重的城市之一洛杉矶（2～5）[21]，但是高于我国杭州市（0.63）[22] 和西安市（0.64）[23]，表明沈阳市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子是移动源和固定源共同作用的结果，沈阳市正在由烟煤型污染向汽车尾气型污染转变. 采暖期、非采暖期比值分别为 1.16、0.88，与 2013 年～2014 年采暖期（0.87）和非采暖期（0.63、0.44 和 0.32）[11] 相比明显升高，非采暖期比值明显高于兰州市（0.79）[14]、郑州市（0.35）[24] 和乌鲁木齐市（0.21）[25]，表明沈阳市非采暖期受移动源的贡献明显大于兰州市、郑州市和乌鲁木齐；采暖期比值高于非采暖期，但并不代表采暖期移动源的贡献更

大，沈阳市是典型的燃煤城市，采暖期供暖锅炉燃煤量大增，燃煤是采暖期 $PM_{2.5}$ 的主要来源，以上情况应该与采暖期大部分时间温度较低，不利于 SO_2 光化学反应生成 SO_4^{2-}，燃煤锅炉脱硝效率较低有关[11].

硫氧化率 SOR 和氮氧化率 NOR 用来指示气体 SO_2、NO_x 向 SO_4^{2-}、NO_3^- 二次转化程度，SOR 和 NOR 值越高，表明 SO_2、NO_x 的二次转化程度越高，研究表明当 SOR 和 NOR 大于 0.10 时，大气中存在 NO_x 和 SO_2 的二次转化[26]. 采样期间全年、采暖期与非采暖期 NOR 均值分别为 0.08、0.09 和 0.07，均小于 0.10，表明 NO_x 二次转化程度较弱；SOR 均值分别为 0.19（>0.10）、0.05（<0.10）和 0.26（>0.10），表明 SO_2 二次转化程度较强，特别是在非采暖期，这可能与非采暖期大气氧化性和温度较高，SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化速率较高有关[27].

2.3 沈阳市 $PM_{2.5}$ 载带的碳组分污染特征

$PM_{2.5}$ 中碳组分质量浓度结果见图 5，$PM_{2.5}$ 中总碳组分（TC）均值（15.22 μg·m^{-3}）占 $PM_{2.5}$ 质量的 23.2%，其中有机碳（OC）在 TC 中占比较大（质量分数 76.1%），表明 OC 为碳组分中的主要组分. 采暖期 OC、EC 浓度（17.37 μg·m^{-3}、4.59 μg·m^{-3}）明显高于非采暖期（8.02 μg·m^{-3}、3.03 μg·m^{-3}），这主要是受采暖期工业、民用燃煤锅炉运行、农业燃烧、生物质燃烧的影响，排放污染物大量增加，此外采暖期气温较低，启动时间延长、速率降低使得柴油机动车等不完全燃烧排放的尾气增加，较低的大气混合层高度以及频繁发生逆温现象等导致污染物不易扩散，也会使一次 OC 与 EC 排放增加[28].

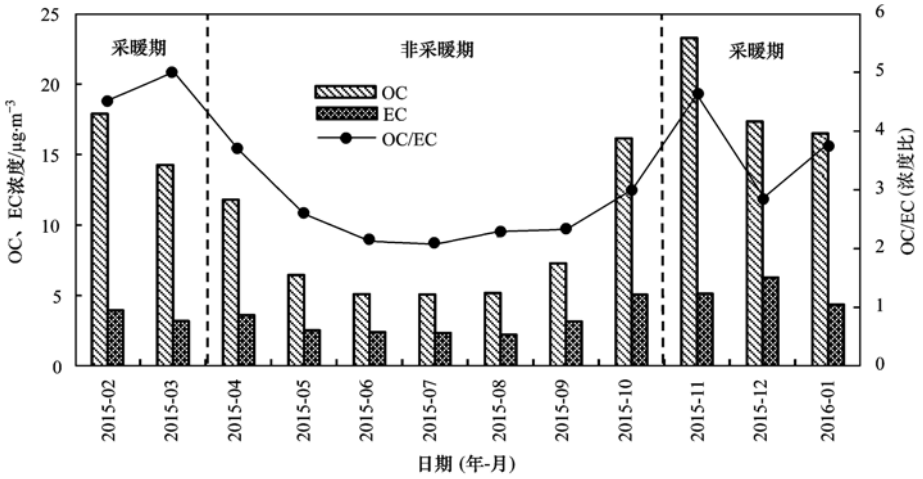


图 5 OC 和 EC 的月均浓度及 OC/EC 浓度比分布

Fig. 5 Concentrations of OC and EC and ratio of OC/EC

OC 与 EC 的相关性在一定程度上可以反映其是否具有相似的来源. 分析沈阳市全年、采暖期和非采暖期两种碳组分之间的相关性，R^2 分别为 0.61、0.45 和 0.69（$P<0.01$），表明采暖期和非采暖期 OC 可能存在二次来源. Chow 等[28]的研究表明，OC/EC 比值通常被用来判别是否存在二次污染，当 OC/EC 比值 >2 时，说明存在 SOC 污染. OC/EC 比值在非采暖期较低且变化幅度小，而采暖期较高且变化幅度大，全年、采暖期及非采暖期 OC/EC 比值分别为 3.16、4.07、2.60，表明监测期间有 SOC 生成，且采暖期二次生成的 SOC 较高. 使用最小比值法估算出全年、采暖期与非采暖期 SOC 的浓度均值分别为 5.20、7.90 和 3.54 μg·m^{-3}. SOC/OC 分别为 44.9%、45.5% 和 44.2%，说明 SOC 是 OC 的重要组成部分，沈阳市 SOC 污染较为严重，但空气颗粒物 OC 仍以 POC 的贡献为主.

2.4 沈阳市 $PM_{2.5}$ 载带的元素污染特征

图 6 是沈阳市 $PM_{2.5}$ 中 21 种元素质量浓度分布，从中可知，采样期间元素平均质量浓度为 7.56 μg·m^{-3}，在 $PM_{2.5}$ 中占比为 11.5%；$PM_{2.5}$ 中 21 种元素平均浓度大小为：Si > Al > Fe > K > Ca > Mg > Na > Zn > Ti > Pb > Mn > Ba > Cu > Cr > As > V > Ni > Mo > Cd > Li > Co，其中 Si、Al、Fe、K、Ca、Mg 的浓度范围为 0.68 ~ 1.79 μg·m^{-3}，这 6 种元素浓度之和占元素总浓度的 87.0%，是 $PM_{2.5}$ 的主要元素组分，这 6 种元素主要来自地表扬尘，表明扬尘是采样期间沈阳市 $PM_{2.5}$ 的主要来源之一. 除了 Mg、Ti、Ca、Fe、Si 元素的平均浓度采暖期小于非采暖期外，Al、K、Na、Zn 及其他各元素浓度采暖期均高于非采暖期，这主要是因为非采暖期受春季风沙天气影响较大，采暖期煤炭、石油燃料以及生物质燃烧加强而气温降低导致地表土层冻结不易引

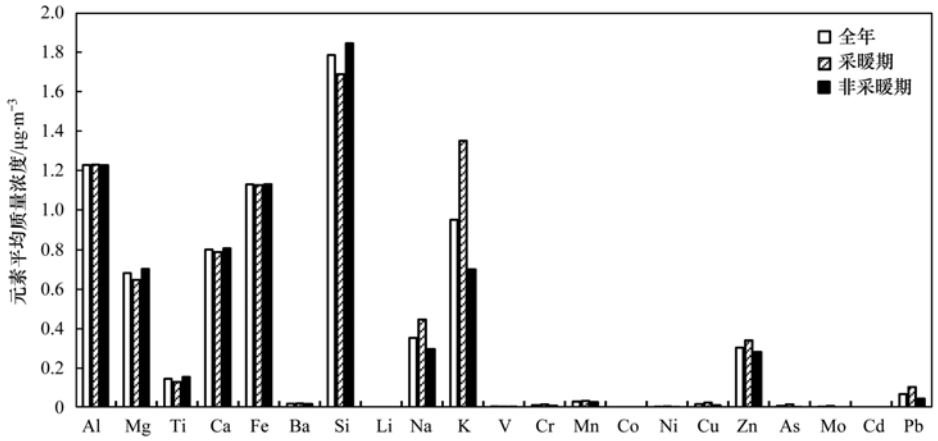


图 6　$PM_{2.5}$ 中元素质量浓度

Fig. 6　Mass concentration of elements in $PM_{2.5}$

起扬尘[29].

运用富集因子 EF(enrichment factor)评价 $PM_{2.5}$ 中元素的富集程度，并判断其来源. 当 EF≤10 时，说明元素未被富集，主要为自然源；EF > 10 时，说明元素被富集，主要是人为来源，数值越高，富集程度越高[30].

$$\mathrm{EF} = \frac{(X_i/X_R)_{\text{颗粒物}}}{(X_i'/X_R')_{\text{地壳}}}$$

式中，X_i、X_R 分别为待考察元素 i、参比元素 R 的质量浓度，μg·m^{-3}. 该研究选取 Al 为参比元素，选取辽宁省各元素的 A 层土平均值[31]为各元素背景值(无 Si).

计算结果见图 7. 元素 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Pb 的 EF 值大于 10，表明这 8 种元素富集程度较高，主要来自人为源排放；其他元素 EF 值均小于 10，表明其主要为自然来源. 沈阳市 $PM_{2.5}$ 中各元素的 EF 大小范围在非采暖期和采暖期与全年基本保持一致且均呈现出采暖期高于非采暖期的趋势. 受人为污染影响较大的组分中 As 是煤炭燃烧所产生的典型元素，Mo 和 V 也是燃煤产生的微量元素，因此在采暖期易富集. Zn、Pb 主要与机动车尾气排放、刹车片和轮胎磨损有关，Cu 主要来源于柴油机或车辆制动器的磨损和冶炼炉[32]，采暖期低温易结冰，机动车行驶速度降低时间延长，导致采暖期 Cu、Zn 和 Pb 浓度偏高. Ba 作为烟花爆竹的示踪元素，在特定节日浓度较高，可能与鞭炮烟花燃放有关. Cr、Mn、Ni 等可用作指示工业(冶炼、采矿、印染等行业)排放[33, 34]，这些元素主要受到沈阳市涂料油漆制造、铸锻工业、建材业和装备制造业的影响. 综上可知，EF 值较高的元素主要来自燃煤、交通污染和工业排放.

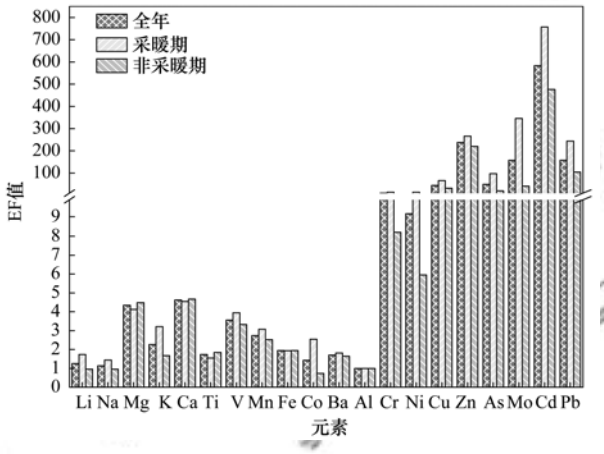


图 7　$PM_{2.5}$ 中元素富集因子分布

Fig. 7　Enrichment factors (EF) for trace elements in $PM_{2.5}$

2.5　沈阳市 $PM_{2.5}$ 质量重构

为了解所测定的组分总量和实际 $PM_{2.5}$ 中质量的差异，对所测得的组分进行重构，比较组分重构浓度和实测浓度的关系. 把化学组分分为 7 部分进行重构，包括矿物尘(MIN)、微量元素(TE)、有机物(OM)、元素碳(EC)、硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)和铵盐(NH_4^+). 其中，MIN 为地壳元素氧化物质量浓度之和，计算公式为[35]：

$$\mathrm{MIN} = 1.89 \times \mathrm{Al} + 2.14 \times \mathrm{Si} + 1.4 \times \mathrm{Ca} + 1.43 \times \mathrm{Fe} + 1.67 \times \mathrm{Ti} + 1.2 \times \mathrm{K} + 1.66 \times \mathrm{Mg}$$

TE 为除地壳元素和海盐元素以外的其他元素的总和. OM 由 OC 乘以一个折算系数 1.4 得到[36]. EC、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 由直接分析得到. 组分重构公式为：

$$PM_{2.5}\text{ 组分重构质量} = \mathrm{MIN} + \mathrm{TE} + \mathrm{OM} + \mathrm{EC} + SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+$$

$PM_{2.5}$ 组分重构浓度和实测浓度的关系见图 8. 全年 $PM_{2.5}$ 重构质量浓度和实测浓度的相关系数为 0.93，重构后质量约占实际质量浓度的 83.29%，可见所测定的组分基本上包括了 $PM_{2.5}$ 中最主要的组分，剩余约 16.7% 的不确定成分(UM)可能包括未检测

到的化合物、水分及因测量、系数修正引起的误差等[13]. 质量重构结果如图 9 所示，沈阳市全年、采暖期和非采暖期 $PM_{2.5}$ 中主要组分均为 OM、MIN 和 SO_4^{2-}，这与曹军骥[1] 在 2012 年我国 14 个城市 $PM_{2.5}$ 的化学组成研究结果一致. 采暖期各个组分在 $PM_{2.5}$ 中所占质量分数均值大小为：OM(28.0%) > SO_4^{2-}(15.1%) > MIN(14.5%) > NO_3^-(10.1%) > NH_4^+(8.8%) > EC(5.4%) > TE(0.73%)；非采暖期占比大小为：MIN(26.0%) > OM(23.1%) > SO_4^{2-}(19.9%) > NO_3^-(8.5%) > EC(6.6%) > NH_4^+(6.4%) > TE(0.92%). 其中，MIN 主要来自扬尘源，采暖期矿物尘质量浓度略高于非采暖期，但质量分数明显降低，这主要是因为非采暖期温度较高，风速较大，因此受扬尘影响较大. OM 主要来自于燃烧源，SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+ 则主要由其前体物二次转化生成，采暖期 OM、硝酸盐、铵盐的质量浓度及所占质量分数均明显增加，而硫酸盐质量浓度虽有所增加，但其质量分数有所下降，这主要是因为采暖期供暖燃煤、生物质燃烧增加，而非采暖期温度较高利于 SO_2 的二次转化导致 SO_4^{2-} 质量分数有所增加. 因此，沈阳市 $PM_{2.5}$ 受二次粒子、燃烧源和扬尘源的影响较大.

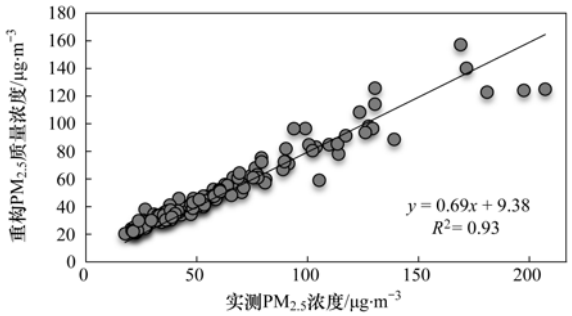


图 8 $PM_{2.5}$ 质量浓度和组分重构结果线性分析

Fig. 8 Comparison of reconstructed chemical compositions and $PM_{2.5}$ concentration

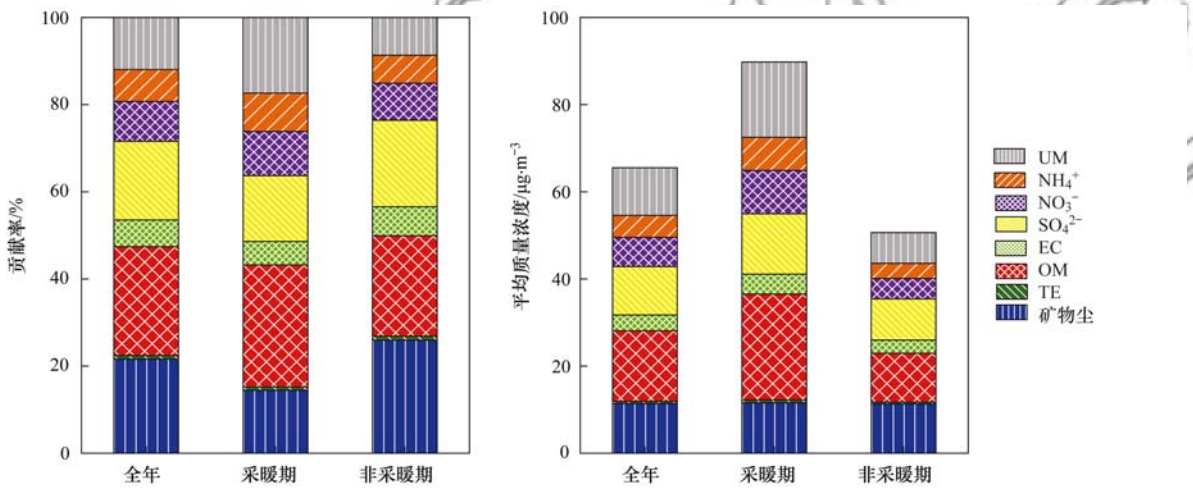


图 9 不同时期 $PM_{2.5}$ 质量重构结果

Fig. 9 Mass closure of $PM_{2.5}$ during the sampling period

3 结论

(1)沈阳市监测期间 $PM_{2.5}$ 的质量浓度均值为 66 μg·m^{-3}，日均值变化范围为 18 ~ 207 μg·m^{-3}，采暖期 $PM_{2.5}$ 的平均浓度和超标率(90 μg·m^{-3}、68.6%)明显高于非采暖期(51 μg·m^{-3}、31.4%)，主要是因为采暖期城市对燃煤的需求增加，机动车滞留时间延长，污染物的排放量增大；此外，采暖期相对稳定的大气层结，小风、逆温等静稳条件不利于污染物的传输与扩散，易造成 $PM_{2.5}$ 的累积.

(2)采样期间 21 种元素(除了 Mg、Ti、Ca、Fe、Si)、水溶性离子(除 Ca^{2+} 以外)和 OC、EC 浓度均呈现出采暖期高于非采暖期的趋势，采暖期 $PM_{2.5}$ 污染程度比非采暖期明显增加. [NO_3^-]/[SO_4^{2-}] 比值分析得到非采暖期受移动源的影响明显增加，燃煤仍是采暖期 $PM_{2.5}$ 的主要贡献源，$PM_{2.5}$ 中水溶性离子是固定源和移动源共同作用的结果；分析发现 NO_x 二次转化程度较弱，SO_2 二次转化程度较强，特别是在非采暖期，这可能与非采暖期大气氧化性和温度较高有关；采样期间 SOC 污染较为严重，但仍以 POC 的贡献为主；扬尘源是沈阳市严重空气污染的主要来源之一，富集因子结果表明，EF 值较高的元素主要来自燃煤、交通污染和工业排放.

(3)采样期间 $PM_{2.5}$ 质量重构结果表明，沈阳市 $PM_{2.5}$ 中主要组分为 OM、MIN 和 SO_4^{2-}，采暖期 OM 和 SO_4^{2-} 贡献更高，非采暖期 MIN 更高，$PM_{2.5}$ 受二次粒子、燃烧源和扬尘源的影响较大.

参考文献：

[1] 曹军骥. $PM_{2.5}$ 与环境[M]. 北京：科学出版社，2014. 5-8,

193-197.

[2] Zhang X Y, Wang J Z, Wang Y Q, *et al*. Changes in chemical components of aerosol particles in different haze regions in China from 2006 to 2013 and contribution of meteorological factors[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(22): 12935-12952.

[3] 陈瑞敏, 吴雁, 康文英, 等. 连续雾霾天气污染物浓度变化及天气形势特征分析[J]. 气候与环境研究, 2014, **19**(2): 209-218.
Chen R M, Wu Y, Kang W Y, *et al*. Analysis of pollutant concentrations and characteristics of continuous smoggy weather [J]. Climatic and Environmental Research, 2014, **19**(2): 209-218.

[4] 刘庆阳, 刘艳菊, 杨峥, 等. 北京城郊冬季一次大气重污染过程颗粒物的污染特征[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(1): 12-18.
Liu Q Y, Liu Y J, Yang Z, *et al*. Daily variations of chemical properties in airborne particulate matter during a high pollution winter episode in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(1): 12-18.

[5] 张懿华, 段玉森, 高松, 等. 上海城区典型空气污染过程中细颗粒污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(7): 1115-1121.
Zhang Y H, Duan Y S, Gao S, *et al*. Characteristics of fine particulate matter during a typical air pollution episode in Shanghai urban area[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(7): 1115-1121.

[6] Lai S C, Zhao Y, Ding A J, *et al*. Characterization of $PM_{2.5}$ and the major chemical components during a 1-year campaign in rural Guangzhou, Southern China[J]. Atmospheric Research, 2016, **167**: 208-215.

[7] Zhang J, Liu L, Wang Y Y, *et al*. Chemical composition, source, and process of urban aerosols during winter haze formation in Northeast China [J]. Environmental Pollution, 2017, **231**: 357-366.

[8] 马雁军, 刘宁微, 王扬锋, 等. 辽宁中部城市群大气环境研究进展[J]. 气象科技进展, 2012, **2**(2): 19-24.
Ma Y J, Liu N W, Wang Y F, *et al*. Research advances on atmospheric environment research in multi-cities in the middle of Liaoning Province[J]. Advances in Meteorological Science and Technology, 2012, **2**(2): 19-24.

[9] 李晶, 曲健, 李哲, 等. 沈阳市环境空气 $PM_{2.5}$ 中有机碳、元素碳的污染特征研究[J]. 环境保护与循环经济, 2018, **38**(1): 50-54.

[10] Hong Y, Li C L, Li X L, *et al*. Analysis of compositional variation and source characteristics of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ during several winter-haze pollution episodes in Shenyang, China [J]. Atmosphere, 2018, **9**(7): 280.

[11] 曲健, 李晶, 张晶, 等. 沈阳市城区采暖期 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的化学特征[J]. 中国环境监测, 2015, **31**(5): 57-60.
Qu J, Li J, Zhang J, *et al*. Chemica character of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Shenyang City during heating season [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, **31**(5): 57-60.

[12] 杨复沫, 段凤魁, 贺克斌. $PM_{2.5}$ 的化学物种采样与分析方法[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(5): 14-20.
Yang F M, Duan F K, He K B. $PM_{2.5}$ speciation sampling and analysis methods[J]. Environmental Monitoring in China, 2004, **20**(5): 14-20.

[13] 赵雪艳, 谷超, 杨焕明, 等. 新疆奎独乌区域冬季大气重污染过程 $PM_{2.5}$ 组成特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(10): 1515-1523.
Zhao X Y, Gu C, Yang H M, *et al*. Chemical composition and source apportionment of $PM_{2.5}$ during a winter air pollution episode in the Kui-Du-Wu Area of Xinjiang Uygur Autonomous Region [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(10): 1515-1523.

[14] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1619-1628.
Wang X, Nie Y, Chen H, *et al*. Pollution characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Lanzhou City [J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1619-1628.

[15] 段云霞, 李得勤, 田莉, 等. 沈阳市一次持续性重污染天气过程特征分析[J]. 干旱气象, 2016, **34**(5): 803-810.
Duan Y X, Li D Q, Tian L, *et al*. Characteristic analysis of a continuous and serious pollution weather process in Shenyang [J]. Journal of Arid Meteorology, 2016, **34**(5): 803-810.

[16] 李崇, 袁子鹏, 吴宇童, 等. 沈阳一次严重污染天气过程持续和增强气象条件分析[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(3): 349-358.
Li C, Yuan Z P, Wu Y T, *et al*. Analysis of persistence and intensification mechanism of a heavy haze event in Shenyang[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(3): 349-358.

[17] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 500-503.

[18] 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 泉州市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4044-4053.
Zhang Y F, Yu R L, Hu G R, *et al*. Seasonal variation and source apportionment of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Quanzhou City[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4044-4053.

[19] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al*. The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4223-4234.

[20] 刘保献, 张大伟, 陈添, 等. 北京市 $PM_{2.5}$ 主要化学组分浓度水平研究与特征分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 4053-4060.
Liu B X, Zhang D W, Chen T, *et al*. Characteristics and major chemical compositions of $PM_{2.5}$ in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(12): 4053-4060.

[21] Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the south coast air basin of southern California: Part 1—spatial variations[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, **50**(12): 2034-2044.

[22] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2656-2666.
Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al*. Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in Hangzhou[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2656-2666.

[23] Wang P, Cao J J, Shen Z X, *et al*. Spatial and seasonal variations of $PM_{2.5}$ mass and species during 2010 in Xi'an, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, **508**: 477-487.

[24] 申进朝, 陈纯, 多克辛. 部分中原城市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(7): 153-156.
Shen J C, Chen C, Duo K X. Pollution characteristics of water soluble ions in $PM_{2.5}$ in some cities of central China [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(7): 153-156.

[25] 魏明娜, 谢海燕, 邓文叶, 等. 乌鲁木齐市采暖期与非采暖期大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性离子特征分析[J]. 安全与环境学报, 2017, **17**(5): 1986-1991.

Wei M N, Xie H Y, Deng W Y, *et al*. Water-soluble ions pollution characteristics of the atmospheric particles ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) in Urumqi during the heating and non-heating periods [J]. Journal of Safety and Environment, 2017, **17**(5): 1986-1991.

[26] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, **24**(4): 815-822.

[27] Quan J N, Zhang X S, Zhang Q, *et al*. Importance of sulfate emission to sulfur deposition at urban and rural sites in China [J]. Atmospheric Research, 2008, **89**(3): 283-288.

[28] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al*. Descriptive analysis of $PM_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(12): 2079-2112.

[29] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 采暖期开始前后北京大气颗粒物中化学元素特征及来源[J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3275-3279.
Yang Y J, Wang Y S, Wen T X, *et al*. Characteristics and sources of elements of atmospheric particles before and in heating period in Beijing[J]. Environmental Science, 2008, **29**(11): 3275-3279.

[30] 白志鹏. 空气颗粒物测量技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014. 149-150.

[31] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

[32] Huang X D, Olmez I, Aras N K, *et al*. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile[J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(8): 1385-1391.

[33] 王伟, 孔少飞, 刘海彪, 等. 南京市春节前后大气 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(7): 2186-2195.
Wang W, Kong S F, Liu H B, *et al*. Sources and risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ around 2014 Spring Festival in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 2186-2195.

[34] Zhao M J, Zhang Y, Ma W C, *et al*. Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port [J]. Atmospheric Environment, 2013, **64**: 277-286.

[35] Tian S L, Pan Y P, Liu Z R, *et al*. Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **279**: 452-460.

[36] Frank N H. Retained nitrate, hydrated sulfates, and carbonaceous mass in federal reference method fine particulate matter for six eastern U. S. Cities[J]. Air Repair, 2006, **56**(4): 500-511.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 3

Mar. 15, 2019

CONTENTS