

沈阳市 PM_{2.5} 污染组分特征及其来源解析

田莎莎¹, 张显¹, 卞思思², 赵雪艳³, 韩斌³, 余浩⁴, 殷宝辉^{3*}, 陈莉^{1**}, 白志鹏³ (1. 天津师范大学地理与环境科学学院, 天津 300380; 2. 沈阳环境科学研究院, 沈阳 110167; 3. 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; 4. 北京师范大学, 水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 为了解沈阳市空气细颗粒物的污染特征及主要来源, 于 2015 年 2 月、5 月、8 月和 10 月在沈阳市采集 PM_{2.5} 样品, 对 PM_{2.5} 质量浓度及其化学组分(无机元素、含碳组分和水溶性离子)进行测定。结果显示, 采样期间沈阳市 PM_{2.5} 平均质量浓度为 69 μg/m³, 是《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 年均二级标准限值(35 μg/m³) 的 2.0 倍。水溶性离子在 PM_{2.5} 中的含量最高, 其次为碳组分、无机元素。富集因子结果表明: 沈阳市富集因子值最高的元素来自于燃煤、交通污染、工业排放等污染源。正交矩阵因子分析(PMF)结果表明: PM_{2.5} 结果中燃煤源、二次源、工业源、扬尘源和交通源的贡献比分别为 33.4%、27.2%、16.7%、11.5%、11.2%。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性离子; 碳组分; 无机元素; 源解析; 沈阳

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)02-0487-10

Characteristics of PM_{2.5} pollution components and their sources in Shenyang. TIAN Sha-sha¹, ZHANG xian¹, BIAN Si-si², ZHAO Xue-yan³, HAN Bin³, YU Hao⁴, YIN Bao-hui^{3*}, CHEN Li^{1**}, BAI Zhi-peng³ (1. School of Geography and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300380, China; 2. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. Academy of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China). *China Environmental Science*, 2019, 39(2): 487-496

Abstract: To understand the pollution characteristics and major sources of fine particulate matter in Shenyang city, PM_{2.5} samples were collected at Shenyang in February, May, August and October in 2015. The mass concentration and component composition of PM_{2.5} (inorganic elements, carbonaceous species and water-soluble ions) were analyzed. The results showed that the average mass concentration of PM_{2.5} was 69 μg/m³ during the sampling period, which was 1.97 times higher than the standard limit (35 μg/m³) regulated by Chinese Ambient air quality standards (GB 3095-2012). For instance, the content of water-soluble ions in PM_{2.5} was the highest, followed by carbon fractions and inorganic elements. The enrichment factor (EF) results showed that the highest EF value elements came from coal burning, traffic pollution and industrial emission. The Positive Matrix Factor (PMF) model showed that the contribution ratios of coal combustion, secondary aerosol, industrial emissions, fugitive dust and traffic emissions in PM_{2.5} were 33.37%, 27.27%, 16.68%, 11.49% and 11.19%.

Key words: PM_{2.5}; water-soluble ions; carbonaceous species; inorganic elements; source apportionment; Shenyang

近年来,细颗粒物已经成为造成空气颗粒物污染的主要污染物之一^[1]。PM_{2.5} 不仅显著影响大气环境质量^[2-4],而且危害公众健康^[5-7]。2012 年 12 月,世界卫生组织等 300 多家国际研究机构联合发布了《全球疾病负担 2012》(GBD2010)^[8],结果显示 PM_{2.5} 可导致全球约 320 万人过早死亡,其中中国的死亡人数高达 123 万^[9]。因此,细颗粒物污染问题已在国内外引起广泛关注。作为辽宁省经济区核心城市,沈阳市是一个快速发展的工业化城市。近年来,沈阳由于城市规模扩大、人口增多、车辆增加等一系列原因导致 PM_{2.5} 污染程度日益加剧,空气质量不容乐观。2012 年沈阳市首要污染物为 PM_{2.5} 的天数占本年度非一级天数的比例在 95%以上^[10]。2013

年沈阳市城市环境空气质量优、良天数达到 215d, PM_{2.5} 年均浓度为 78 μg/m³,超过环境空气质量二级标准^[11]。城市和区域尺度的细颗粒物污染已经成为当前我国城市、区域乃至中东部地区最突出的大气环境问题^[1]。

我国已广泛开展了一系列 PM_{2.5} 观测研究以了解其化学组分特征及来源,很多学者利用 PMF 模型解析出泰安^[12]、北京^[13]、天津^[14]、深圳^[15]等地 PM_{2.5} 的主要污染源,但是目前对 PM_{2.5} 研究区域主要集中在

收稿日期: 2018-07-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0212501)

* 责任作者, 工程师, yinbh@craes.org.cn; ** 教授, amychenli1981@126.com

在京津冀及珠三角等地^[16],洪也^[17]和赵冰^[18]等对在沈阳市 $PM_{2.5}$ 中化学组分和来源进行解析,但是这些研究大多数观测时间短,点位少,缺乏长期、系统的观测数据.本研究于2015年选择沈阳市6个采样点位进行为期一年的观测,获得了沈阳市代表性站点的 $PM_{2.5}$ 及其组分的浓度数据,并利用 PMF 模型解析其来源,以期改善沈阳市空气质量提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

选取沈阳市建筑大学(市区南部)、辽宁大学(市区北部)、炮兵学院(市区东部)、太原街(中心城区)、南十东路(中心城区)和沧海路(市区西部)6个环境空气监测点位(表1).采样时间段分别为2015年1月27~2月12日(冬季)、2015年5月14~31日(春季)、2015年7月27~8月10日(夏季)、2015年10月10~29日(秋季),每天连续采样时间为23h,共采集401个有效环境受体样品.颗粒物样品使用石英纤维滤膜和 Teflon 滤膜收集,其规格为 $\Phi=47mm$.滤膜采样前后均放在温度 19~21℃和相对湿度 45%~55%的恒温恒湿箱内平衡 24h 后用百万分之一自动天平(德国康姆德润达 AWS-1 型)称重.

表1 沈阳市环境空气质量监测布点

Table 1 Ambinet air quality monitoring sites in Shenyang

采样点	功能区	采样点描述
南十东路	工业区	位于铁西区南十东路
太原街	商业交通居民混合区	位于和平区繁华中心地带
炮兵学院	文化区	位于沈河区东陵路
沧海路	工业区	位于铁西区沧海路
辽宁大学	商业交通居民混合区	位于沈北新区的中心地带
建筑大学	商业交通居民混合区	位于浑南新区浑南东路

1.2 样品分析

样品中水溶性离子的分析:取 1/4 石英滤膜剪碎后放入进样管中,加入 10mL 超纯水后放入超声波清洗器中,超声 20min 使得离子充分溶解,然后放入离心机中离心 5min,用 0.45 μm 的滤膜对提取液进行过滤,采用美国 Thermo 公司的 DIONEX ICS-2000 型离子色谱分析仪分析 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等阳离子的质量浓度, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的质

量浓度采用美国 DIONEX ICS-3000 离子色谱分析仪测定.滤膜样品中的碳组分采用美国沙漠所 DRI Model 2001 型的热光碳分析仪进行分析,所用分析协议为 IMPROVE(Interagency Monitoring of Protected Visual Environment)的热光反射协议,定义 $OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP$, $EC = EC1 + EC2 + EC3 - OP$ ^[19].

样品中无机元素的分析:切取 1/2 面积的 Teflon 滤膜放入聚四氟乙烯管中,加入 5mL 萃取溶液和 0.1mL HF,在 220℃控温面板上加热回流 2.5h,再用 5mL 稀酸盐浸取,将样品转移已称重的样品瓶内,使用超纯水定容,样品使用 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Agilent 公司)进行元素含量分析,从而获得 Li、Be、Na、P、K、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Y、Mo、Cd、Sn、Sb、Cs、La、Ce、Sm、Pb、Bi、Th、U 等 28 种元素的浓度;取另外 1/2 膜于镍坩锅中,放入马弗炉,从低温升至 300℃后恒温 40min,再逐渐升温至 550℃直至灰化完全,灰化好的样品冷却至室温,加入无水乙醇润湿,加入 0.2g 固体氢氧化钠,放入马弗炉在 500℃熔融 10min 后取出冷却,在电热板上煮沸提取,移入盛有 2mL 盐酸溶液的塑料管中,以水稀释至 10mL 摇匀后,利用电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES,美国 Agilent 公司)测定样品中的 Zr、Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Fe、Ba、Si 等 9 种元素的含量.

1.3 质量保证和质量控制

本研究针对现场采样、滤膜称重及分析过程等环节进行全过程质量控制.

(1)6个点位的仪器每天设置在同一时间进行开机采样,并保证所有滤膜样品在各个环节完整无缺.为消除滤膜内挥发组分和其他组分对分析精度的影响,Teflon 膜称重前在超净室内平衡 24h,石英膜使用前经马弗炉在 550℃下灼烧 5.5h.

(2)平行样:每测定 10 个样品要至少选取 1 个样品进行复检,平行样的相对标准偏差 $\leq 20\%$.每个采样时段在每个点位至少采集一组现场空白质样控.

(3)标准曲线核查:离子色谱仪分析时所用的标准曲线的相关性 R^2 要求大于 0.999.分析各组分时,绘制标准曲线,线性方程及相关性系数,平行样误差在 10%以内.

(4)空白分析:每 15 个样品测定一次实验空白.

(5)测定质样控:依据标准品定一个定值范围,筛选测定样品的阈值,控制其误差.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征

如图 1 所示,采样期间 6 个采样点的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化趋势较为相似,因此,本文后续将用全市均值来讨论 $\text{PM}_{2.5}$ 及其主要组分的污染特征.

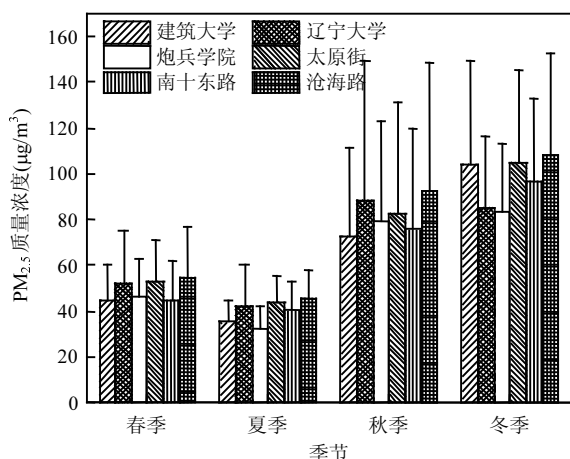


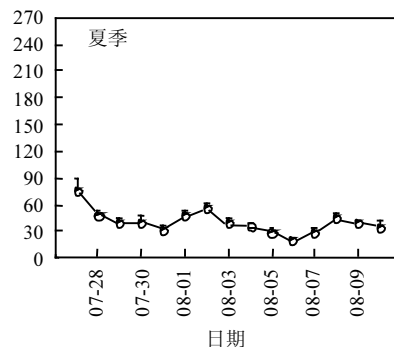
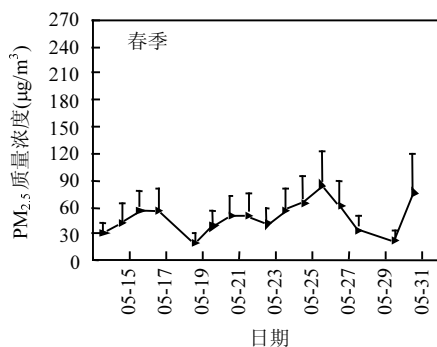
图 1 沈阳市 6 个站点及全市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化趋势

Fig.1 Trends of $\text{PM}_{2.5}$ concentrations at six stations in Shenyang

图 2 为沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化图.采样期间沈阳市空气 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$,是《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)^[20]二级标准年均限值($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)2.0 倍.根据(HJ 633-2012)^[21]国家空气质量标准中分指数所对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度限值,该研究将采样期间沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 污染程度分为 5 类:0~ $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为优, $35 \sim 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为良, $75 \sim 115 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为轻度污染, $115 \sim 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为中度污染, $150 \sim 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为重度污染.春季采样天数为 16d,污染程度达到轻度污染的天数为 6d,占采样天数的 37.5%;夏季空气

质量较好,采样期间污染水平均为优和良;秋、冬季的采样天数分别为 20d 和 17d,污染程度达到轻度污染的天数分别为 4d 和 8d,占采样天数的 20.0%和 47.1%,中度污染天数均为 3d,分别占采样天数的 15.0%和 17.7%,并有 3d 达到了重度污染水平. $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度冬季>秋季>春季>夏季.冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度最高,平均值为 $96 \mu\text{g}/\text{m}^3$,最高值为 $178 \mu\text{g}/\text{m}^3$,最低值为 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$;秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 平均值为 $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$,最高浓度达到了 $208 \mu\text{g}/\text{m}^3$;春季和夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较低,浓度变化范围分别为 $20 \sim 85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $19 \sim 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$.沈阳市冬季大气层结稳定,风速小,多出现逆温天气,不利于大气污染物的输送与扩散^[22].此外,冬季受供暖锅炉运行的影响,燃煤量增加,排放的大气污染物随之增加,双重因素导致冬季污染较重.秋季大量植被枯萎,地面裸露,且在中国东北广泛的农业区,10 月份会对作物残留物进行露天焚烧^[23],也会造成秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度升高;春季常出现风沙天气,而且较大的风速也携带大量的颗粒物^[24],造成空气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度相对偏高;夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度偏低,一方面是排放源的减少,一方面是夏季多雨,对 $\text{PM}_{2.5}$ 会有淋洗作用^[25].

表 2 为沈阳市 6 个采样点的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度.沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 污染浓度呈现出从西到东逐渐降低的趋势,即沧海路>太原街>辽宁大学>建筑大学~南十东路>炮兵学院.沈阳西部和北部地区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度偏高,与沈阳市工业布局和城市建设^[26]有关,西部多为工业区,北部郊区的建筑施工和裸露地表产生施工扬尘和土壤尘.此外,与沈阳北部和西部地区相邻的新民和康平县被认为是辽宁省的主要尘源^[27],使得西部和北部的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度偏高.沧海路点位位于沈阳市西部的铁西区沧海路,属于工业区,受附近热电厂、电线电缆厂排放的影响较大,导致该点位污染程度偏重;炮兵学院位于东部郊区,属于文化区,周围无明显污染源,所以污染程度最小.



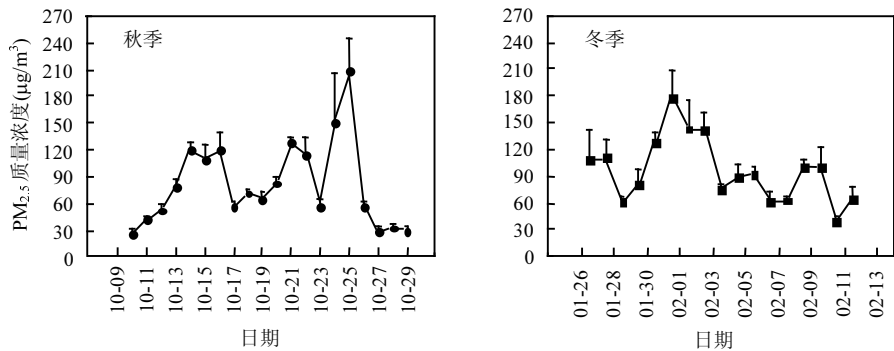


图 2 采样期间不同季节 PM_{2.5} 质量浓度日均值

Fig.2 Daily average PM_{2.5} mass concentrations during sampling period

表 2 采样期间各采样点 PM_{2.5} 平均质量浓度
Table 2 Average mass concentration of PM_{2.5} at each sampling site during sampling periods

站点	太原街	南十东路	辽宁大学	建筑大学	沧海路	炮兵学院
最大值(µg/m ³)	236	207	238	199	252	165
最小值(µg/m ³)	22	18	14	18	22	18
均值(µg/m ³)	71	66	69	66	77	63

2.2 PM_{2.5} 组分特征

2.2.1 PM_{2.5} 质量平衡 大气颗粒物质量重构可以根据不同成分化合物的占比来估计不同来源气溶胶对环境空气质量的影响^[27].按 MIN(矿物尘)、EC、TE(微量元素)、OM(有机气溶胶)、SNA(二次无机离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺之和)以及其他对 PM_{2.5} 进行质量重构.其中 MIN 为地壳元素氧化物质量浓度之和,计算方法为^[29]:

$$\text{MIN}=1.89\rho(\text{Al})+2.14\rho(\text{Si})+1.21\rho(\text{K})+1.4\rho(\text{Ca})+1.66\rho(\text{Mg})+1.7\rho(\text{Ti})+1.43\rho(\text{Fe}),$$

TE 为除地壳元素和海盐元素以外的其他微量元素质量浓度之和;有机物通过公式 OM=OC×1.6 计算得到^[30-32];硫酸盐(SO₄²⁻)、硝酸盐(NO₃⁻)、铵盐(NH₄⁺)以及 EC 是直接分析得到的数据;其他则为结晶水、测量误差以及未能测量的成分.

由图 3 可知,采样期间沈阳市 PM_{2.5} 的主要组分为二次无机离子(SNA)、OM、MIN.采样期间 SNA、OM、MIN、EC 以及 TE 分别占到了 PM_{2.5} 的 33.5%,25.1%,20.0%,6.5%,1.1%.SNA 在春季、夏季对 PM_{2.5} 的贡献最大,占比分别为 28.7%和 21.0%. SNA 主要由前体物 NO_x、SO₂、NH₃ 转化而来,沈阳市在控制一次排放的颗粒物的同时要加强气态污染物 NO_x、SO₂ 的控制.OM 在 PM_{2.5} 中所占比例较大,尤

其在秋季和冬季,对 PM_{2.5} 的贡献为 33.0%和 32.1%,主要与燃煤、机动车有关.MIN 在春季和夏季对 PM_{2.5} 的贡献较大,所占比例分别为 29.3%和 19.2%,仅次于 SNA 对 PM_{2.5} 的贡献,说明春季、夏季扬尘源对 PM_{2.5} 的影响较大.EC 的季节变化不明显.微量元素贡献了 PM_{2.5} 质量浓度的 1.1%,占比较小.

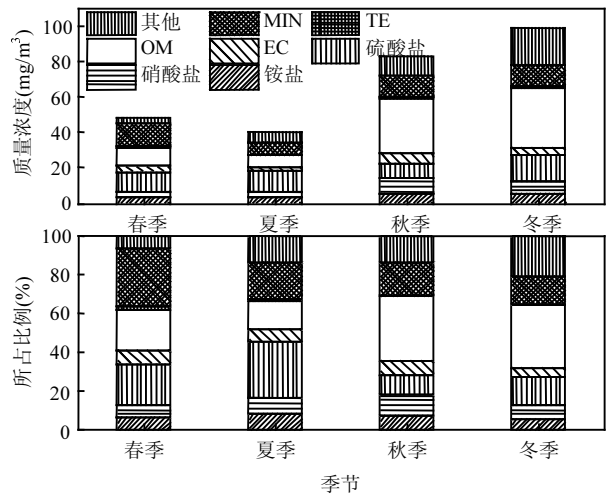


图 3 各季节沈阳市 PM_{2.5} 质量重构结果

Fig.3 PM_{2.5} mass reconstruction results in different seasons in Shenyang

2.2.2 水溶性离子 采样期间,水溶性离子浓度均值为 27µg/m³,占 PM_{2.5} 质量浓度的 39.8%.各离子浓度大小依次为 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Cl⁻>K⁺>Na⁺>Mg²⁺>F⁻.SNA 浓度均值为 22µg/m³,占 PM_{2.5} 的 33.5%,占水溶性离子总量的 81.5%,是最主要的水溶性离子.

沈阳市 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺的质量浓度存在季节差异.采样期间,SO₄²⁻ 的变化趋势为冬季>夏季>春季>秋季,冬季和秋季的质量浓度分别

为 15 和 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.有研究表明^[33],细粒子中的 SO_4^{2-} 主要是由燃煤活动产生的 SO_2 经均相和非均相化学反应生成,因此燃煤活动是 SO_4^{2-} 季节变化的主要原因.此外,温度、湿度、风速等气象条件也会对 SO_4^{2-} 的生成和积累产生影响^[34].夏季温度较高会使活化分子数增多,提高化学反应速率,硫酸盐的生成量也会相应的增加^[35]. NO_3^- 的变化趋势为秋季>冬季>春季>夏季,秋冬季质量浓度分别为 9 和 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季质量浓度为 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.温度是影响 NO_3^- 浓度的一个很重要的原因, NO_3^- 很大部分是来自 NO_x 气体转化生成的 HNO_3 气体与大气中的 NH_3 反应而生成的 NH_4NO_3 ^[36],而 NH_4NO_3 在较高的温度下容易分解成硝酸气体和氨气.采样期间,秋季和冬季温度分别为 8℃和-10℃,低于春季和夏季的温度,硝酸铵不易分解;其次,生物质燃烧对 NO_x 的排放有着重要贡献^[37],沈阳市秋季会对作物残留物进行露天焚烧,增加了 NO_x 的排放量,所以秋冬季 NO_3^- 浓度明显高于春夏季.

大气气溶胶中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度比($[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$)(N/S)可以用来比较移动源(如机动车尾气)和固定源(如燃煤、石油等)对大气中硫和氮的相对污染贡献^[38],若 N/S 大于 1,说明机动车等移动源为

主要来源,若 N/S 小于 1,则说明工业燃煤和采暖燃煤等固定源对环境的影响较大^[39].采样期间,N/S 比值平均值为 0.9,说明燃煤烟尘等固定源对沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献较大.春季、夏季 N/S 比值分别为 0.6 和 0.5,说明采样期间春季、夏季工业燃煤等固定源对大气污染贡献更大.秋季 N/S 比值为 1.9,说明机动车尾气的排放等移动源对大气污染贡献较大.冬季 N/S 比值为 0.8,说明燃煤等固定源对大气污染的贡献较大.

2.2.3 有机碳/元素碳 沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳(OC)和元素碳(EC)的质量浓度为 13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 19.4%和 6.0%.沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分的质量浓度及占比如表 3 所示.

表 3 沈阳市 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分的质量浓度及质量百分比
Table 3 The mass concentration and ratio of carbonaceous species in $\text{PM}_{2.5}$ in Shenyang

季节	质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				质量浓度百分比(%)		
	TC	OC	EC	OC/EC	TC	OC	EC
春	9.36	6.29	3.07	2.17	21.04	14.21	6.82
夏	6.50	3.98	2.53	1.65	17.11	10.53	6.61
秋	25.24	19.65	5.77	3.38	31.39	23.52	7.87
冬	25.51	21.10	4.41	4.65	26.92	22.05	4.81

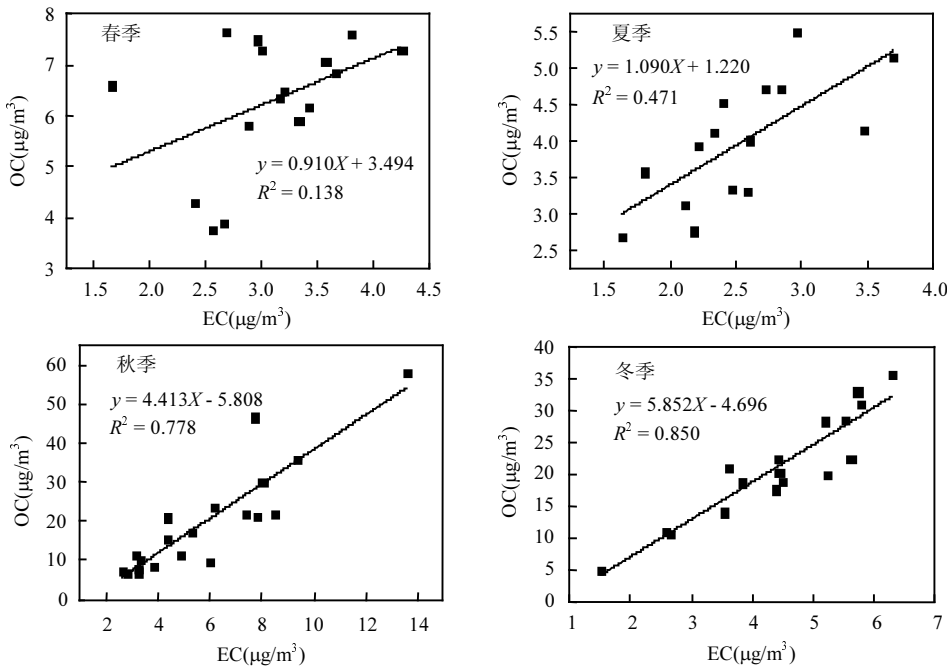


图 4 采样期间四季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 与 EC 相关性
Fig.4 Correlation between OC and EC in $\text{PM}_{2.5}$ during the sampling period

由表 3 可知,OC 的变化趋势为冬季>秋季>春季 >夏季,与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的变化趋势一致.冬季 OC

的质量浓度达到了 $21\mu\text{g}/\text{m}^3$,这主要与冬季燃煤量增加有关. EC 的变化趋势为秋季>冬季>春季>夏季,秋季 EC 的质量浓度为 $6\mu\text{g}/\text{m}^3$. 燃料在机动车引擎的高温燃烧下可释放出大量的 EC^[40],与上一节所述秋季机动车尾气对大气污染贡献较大结论一致.

OC 的来源比较广泛,既有污染源直接排放的一次有机碳(POC),也有通过大气光化学反应生成的二次有机碳(SOC)^[41]. TURPIN 等^[42]认为,通过研究 OC 与 EC 之间的关系,可以识别碳质气溶胶的排放特征,如果 OC 与 EC 的相关性较好,则表明其存在一致或者相似的污染源. 由图 4 可知,秋季($R^2=0.778$)和冬季($R^2=0.850$)PM_{2.5} 中 OC 与 EC 的相关性较好,表明 OC 与 EC 存在较为相近的排放源,如机动车、燃煤等;而春季($R^2=0.138$)和夏季($R^2=0.471$)的相关性较差,这表明 OC 与 EC 的排放源差异较大,OC 可能存在二次来源.

2.2.4 无机元素 采样期间,PM_{2.5} 样品中所分析的 37 种无机元素浓度之和为 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{2.5} 质量浓度的 10.5%.

EF(富集因子)^[43]可用来评价大气颗粒物中元

素组分的富集程度,并可定性判断元素的来源.

$$EF=(X_i/X_R)_{\text{sample}}/(X_i/X_R)_{\text{baseline}}$$

式中: X_i 为元素 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; X_R 为选定的参比元素的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; sample 和 baseline 分别表示 PM_{2.5} 样品和背景. 富集因子计算,采用 Ti 作为参比元素,各元素背景值取自沈阳市土壤元素背景值^[44]. 研究表明^[45], $EF \leq 10$ 时,表明元素未被富集,主要来自地壳等自然源; $EF > 10$ 时,表明元素被富集,主要来自人为源,并且 EF 越高,富集程度越高.

由图 5 可知,除冬季外,元素 Cr 和 Ni 的 EF 值均小于 10,说明春、夏、秋 3 季 Cr 和 Ni 主要来自自然源,化石燃料燃烧是 Cr 的重要来源之一^[46], Ni 是表征石油燃烧的元素^[47],说明冬季燃料燃烧对其有重要贡献. 除秋季外,元素 As 的 EF 值均大于 10,说明 As 受人为源的影响较大,As 可作为燃煤排放的示踪元素,同时熔炼、钢铁生产也是 As 的主要来源^[48-49]. 说明燃煤、工业对其贡献较大; Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb 和 Bi 这 8 种元素在各个季节中的 EF 值均显著大于 10,表明这 8 种元素主要来自于人为源.

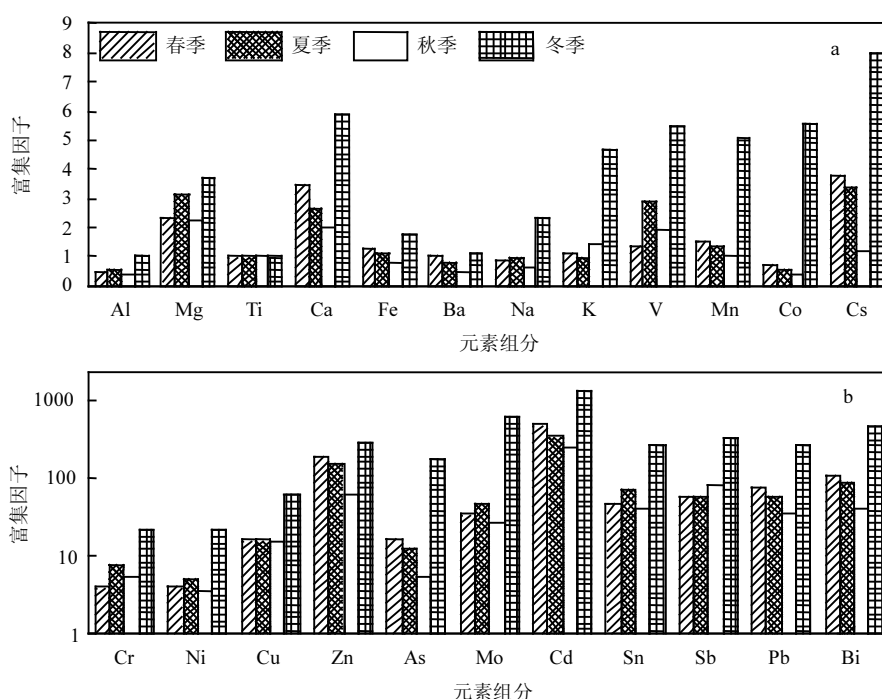


图 5 各季节沈阳市 PM_{2.5} 中无机元素的富集因子

Fig.5 The enrichment factors of inorganic elements in PM_{2.5} in different seasons in Shenyang

Zn、Cd、Pb、Bi 等 4 种无机元素 EF 值呈冬季>春季>夏季>秋季的变化趋势,其 EF 值均大于 10,

表明它们被显著富集. Zn 通常作为橡胶轮胎的添加剂,可能由于汽车轮胎磨损而存在^[49], Cd 来源较为广

泛,包括燃煤、石油燃烧、工业废气、垃圾焚烧和机动车^[50];Pb 是机动车排放物的重要标志^[51];Bi 主要源于玻璃、陶瓷和橡胶等工业生产^[52].说明沈阳市大气受燃煤、机动车、废弃物燃烧以及工业冶炼等人为活动的共同影响.

Mo、Sn 元素 EF 值呈冬季>夏季>春季>秋季的变化趋势,其 EF 值均大于 10,表明它们被显著富集,且可能有相同的污染源.Mo 主要用于炼钢工业,其可提高钢的强度、硬度和抗腐蚀性^[53],Sn 为典型的工业排放污染物^[18].说明这两种元素显著富集与工业排放有关.

Sb 元素 EF 值呈冬季>秋季>夏季>春季的变化趋势,其 EF 值均大于 10,表明它被显著富集.Sb 主要来自燃煤排放^[54],说明 Sb 元素富集主要与燃煤有关.

综上所述,沈阳市 EF 值较高的元素主要来自于燃煤、交通、废弃物燃烧以及工业排放等人为源.除上述元素外,其余元素 EF 值均小于 10,主要来自自然源.

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 来源解析

采用 PMF 模型对沈阳市颗粒物来源进行解析.将采样期间的所有 $\text{PM}_{2.5}$ 受体浓度数据纳入 PMF 模型进行计算,解析结果表明:沈阳市空气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要来自扬尘源、二次源、交通源、工业源、燃煤源等 5 个因子.

$\text{PM}_{2.5}$ 来源解析得到 5 个因子(图 6),因子 1 中 Mg、Al、Si、Ti、Fe 所占比例最大,这些组分主要为地壳元素,主要来自土壤、建筑等扬尘源的贡献,判断该因子为扬尘源;因子 2 中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 占比较高,且明显高于其在其他因子中的占比,因此判断因子 2 为二次颗粒物,其中硫酸盐和硝酸盐主要来自其前体物 SO_2 和 NO_x 的转化, SO_2 主要来自燃煤排放, NO_x 主要来自工业源和机动车尾气的排放,二次颗粒物主要由燃煤源、工业源和机动车排放的气态前体物转化而来;因子 3 中 Zn、Pb、Sn、Bi 所占比例较大,Zn、Pb 主要来自于交通排放,判断该因子为交通源;因子 4 中 Mo、As、Co 占比较大,Mo、As 主要与炼钢工业有关,Co 为地壳元素,判断该因子为工业源;因子 5 中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 占比较大,OC、EC 也有一定的占比,可能为燃煤源.

PMF 模型解析 $\text{PM}_{2.5}$ (图 7)表明: $\text{PM}_{2.5}$ 结果中扬尘源、二次源、交通源、工业源、燃煤源的贡献比

分别为 11.5%、27.2%、11.2%、16.7%、33.4%.燃煤是最大贡献源,贡献比为 33.4%,这与沈阳冬季供暖时间较长有关;二次污染是第二大贡献源,贡献比为 27.2%,沈阳化石燃料燃烧排放的气态污染物会通过光化合反应形成二次污染物.工业源是第三大贡献源,贡献比为 16.7%,沈阳是重工业基地,生产过程中会产生工业污染物,从而造成 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的增加;交通和扬尘对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献相当,贡献比分别为 11.2%、11.5%,政府虽自 2000 年起明令禁止添加 Pb 作为汽油中的抗爆剂,但原油中仍有微量的 Pb,另外刹车磨损中也会产生 Pb 颗粒^[55].

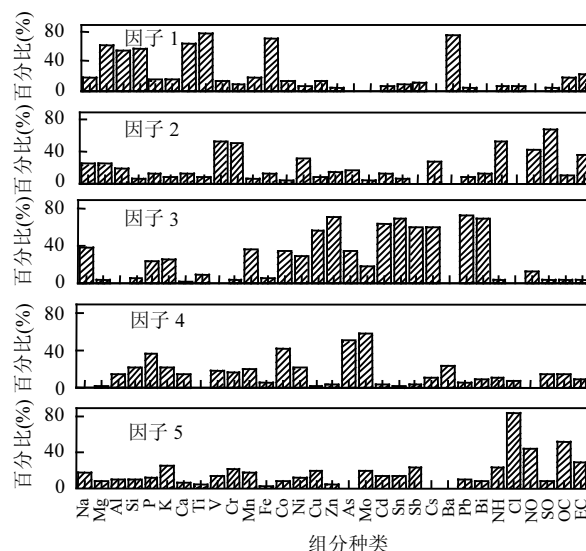


图 6 PMF 解析出的因子特征

Fig.6 Characteristics of identified factors of PMF

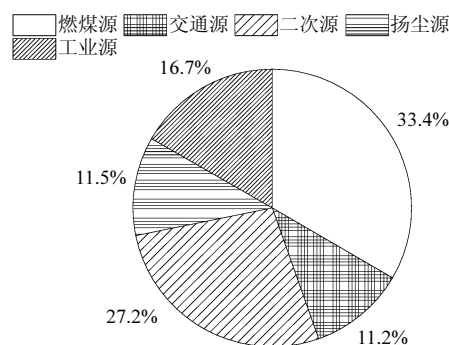


图 7 PMF 模型解析结果

Fig.7 Result of PMF model

3 结论

3.1 采样期间,沈阳市 6 个站点受体 $\text{PM}_{2.5}$

样品平均质量浓度为 $69\mu\text{g}/\text{m}^3$,超标 2.0 倍。 $\text{PM}_{2.5}$

质量浓度的季节变化趋势为冬季>秋季>春季>夏季,冬季污染最为严重,主要与冬季燃煤量增加以及不利的气象条件有关.6个手工采样点中,张士采样点的质量浓度最高,与其附近的热电厂、电线电缆厂排放烟尘有关.

3.2 沈阳市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子浓度均值为 $27\mu g/m^3$,占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 39.8%.从样品中 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 比值来看,秋季机动车尾气的排放对大气污染贡献较大,冬季燃煤等固定源对大气污染的贡献较大.

3.3 沈阳市 $PM_{2.5}$ 中 TC 质量浓度占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 25.4%,仅次于水溶性离子的所占百分比.OC 与 EC 在秋季、冬季较为相近的排放源,如机动车、燃煤等;而 OC 在春季和夏季可能存在二次来源.

3.4 沈阳市 $PM_{2.5}$ 中无机元素浓度之和占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 10.5%,富集因子结果表明:沈阳市 EF 值最高的元素来自于燃煤、交通污染、工业排放等污染源.

3.5 PMF 解析结果表明, $PM_{2.5}$ 结果中燃煤源、二次源、工业源、扬尘源和交通源的贡献比分别为 33.4%,27.2%,16.7%,11.5%,11.2%.

参考文献:

- [1] 李 莉,安静宇,严茹莎.基于细颗粒物来源追踪技术的 2013 年 12 月上海市严重污染过程中 $PM_{2.5}$ 的源贡献分析 [J]. 环境科学, 2015,36(10):3543-3553.
Li Li, An Jing-yu, Yan Ru-sha. Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology [J]. Environmental Science, 2015,36(10):3543-3553.
- [2] Kaufman Y J, Tanré D, Boucher O. A satellite view of aerosols in the climate system [J]. Nature, 2002,419(6903):215-223.
- [3] 沈铁迪,王体健,陈璞珑,等.南京城区夏秋季能见度与 $PM_{2.5}$ 化学成分的关系 [J]. 中国环境科学, 2015,35(3):652-658.
Shen Tie-di, Wang Ti-jian, Chen Pu-long, et al. Relationship between atmospheric visibility and chemical composition of $PM_{2.5}$ in the summer and autumn of Nanjing [J]. China Environmental Science, 2015,35(3):652-658.
- [4] 张晗宇,温 维,程水源,等.京津冀区域典型重污染过程与反馈效应研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(4):1209-1220.
Zhang Han-yu, Wen Wei, Cheng Shui-yuan, et al. Study on typical heavy pollution process and feedback effect in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. China Environmental Science, 2018,38(4): 1209-1220.
- [5] Tie X, Wu D, Brasseur G. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(14):2375-2377.
- [6] 王晴晴,马永亮,谭吉华,等.北京市冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性重金属污染特征 [J]. 中国环境科学, 2014,34(9):2204-2210.
Wang Qing-qing, Ma Yong-liang, Tan Ji-hua et al. Characterization of water-soluble heavy metals of $PM_{2.5}$ during winter in Beijing [J]. China Environmental Science, 2014,34(9):2204-2210.
- [7] 孙兆彬,安兴琴,崔莹莹,等.北京地区颗粒物健康效应研究——沙尘天气、非沙尘天气下颗粒物 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 对心血管疾病入院人次的影响 [J]. 中国环境科学, 2016,36(8):2536-2544.
Sun Zhao-bin, An Xing-qin, Cui Meng-meng, et al. The effect of $PM_{2.5}$ and PM_{10} on cardiovascular and cerebrovascular diseases admission visitors in Beijing areas during dust weather, non-dust weather and haze pollution [J]. China Environmental Science, 2016, 36(8):2536-2544.
- [8] Lim S S V T F A. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010 [J]. The Lancet, 2012,380:2224-2260.
- [9] 赵 阳,胡恭任,于瑞莲,等. 2013 年南昌市区 $PM_{2.5}$ 的浓度水平及时空分布特征与来源 [J]. 环境科学研究, 2017,30(6):854-863.
Zhao Yang, Hu Gong-ren, Yu Rui-lian, et al. Concentrations and Spatial-Temporal Characteristics and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Nanchang City in 2013 [J]. Research of Environmental Sciences, 2017,30(6):854-863.
- [10] 陈 聪.沈阳市采暖期 $PM_{2.5}$ 的特征研究 [D]. 沈阳:沈阳工程学院, 2017.
Chen Cong. Study on the Characteristics of $PM_{2.5}$ in Shenyang Heating Period [D]. Shenyang: Shenyang Institute of Engineering, 2017.
- [11] 沈阳市环境保护局.沈阳市环境质量状况公报 [R]. 2013.
- [12] Liu G, Li J, Wu D, et al. Chemical composition and source apportionment of the ambient $PM_{2.5}$ in Hangzhou, China [J]. Particuology, 2015,18(1):135-143.
- [13] 王 琴,张大伟,刘保献,等.基于 PMF 模型的北京市 $PM_{2.5}$ 来源的时空分布特征 [J]. 中国环境科学, 2015,35(10):2917-2924.
Wang Qin, Zhang Da-wei, Liu Bao-xian, et al. Spatial and temporal variations of ambient $PM_{2.5}$ source contributions using positive matrix factorization [J]. China Environmental Science, 2015,35(10):2917-2924.
- [14] 黄晓锋,云 慧,宫照恒,等.深圳大气 $PM_{2.5}$ 来源解析与二次有机气溶胶估算 [J]. 中国科学:地球科学, 2014,44(4):723-734.
Huang Xiao-feng, Yun Hui, Gong Zhao-heng, et al. Source apportionment and secondary organic aerosol estimation of $PM_{2.5}$ in an urban atmosphere in China. Science China: Earth Sciences, 2014,44(4): 723-734.
- [15] Yao X, Lau A P S, Fang M, et al. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1—inorganic ions [J]. Atmospheric Environment, 2003,37(21):2991-3000.
- [16] 洪 也,周德平,马雁军,等.沈阳市夏秋季节大气细颗粒物元素浓度及分布特征 [J]. 中国环境科学, 2010,30(7):972-979.
Hong Ye, Zhou De-ping, MA Yan-jun, et al. Trace element concentrations and distribution of atmospheric fine particles in the summer-fall in Shenyang [J]. China Environmental Science, 2010,

- 30(7):972-979.
- [17] 赵冰. 沈阳市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 污染规律及其化学组分分布特征研究 [D]. 辽宁: 辽宁大学, 2017.
- Zhao Bing. The Research of $\text{PM}_{2.5}$ Pollution Rules and Distribution Characteristics of Chemical Components in Shenyang's Atmosphere [D]. Liaoning: Liaoning University, 2017.
- [18] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(16):4414-4422.
- [19] GB 3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- [20] HJ 633-2012 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行) [S].
- [21] 赵子菁, 魏永杰, 张祥志, 等. 南京市霾天气与主要气象条件的相关分析 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(12):3570-3580.
- Zhao Zi-jing, Wei Yong-jie, Zhang Xiang-zhi, et al. The correlation analysis of Nanjing haze days and meteorological factors [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(12):3570-3580.
- [22] Li X, Ma Y, Wang Y, et al. Temporal and spatial analyses of particulate matter PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ and its relationship with meteorological parameters over an urban city in northeast China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 198:185-193.
- [23] 徐瑞英. 沙尘暴对大气环境质量的影响 [J]. *环境保护与循环经济*, 2002, 22(5):1-2.
- Xu Rui-ying. Impact of sandstorms on atmospheric environmental quality [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2002, 22(5):1-2.
- [24] 马雁军, 刘宁微, 王扬锋, 等. 沈阳及周边城市大气细粒子的分布特征及其对空气质量的影响 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(6):1168-1174.
- Ma Yanjun, Liu Ningwei, Wang Yangfeng, et al. The distribution characteristics of fine particles and their impact on air quality in Shenyang and surrounding areas [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(6):1168-1174.
- [25] 么欣欣, 韩春兰, 刘洪彬, 等. 基于 RS 与 GIS 的沈阳市土地利用及景观格局变化 [J]. *水土保持研究*, 2014, 21(2):158-166.
- Me Xin-xin, Han Chun-lan, Liu Hong-bin, et al. Changes of Land Use and Landscape Pattern in Shenyang City Based on RS and GIS [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2014, 21(2):158-166.
- [26] Huang G, Sheng Y. Analysis on Dust Weather in Liaoning Province [J]. *Arid Zone Research*, 2008, 25(4):600-605.
- [27] Sillanpää M, Hillamo R, Saarikoski S, et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(2):212-223.
- [28] Tian S, Pan Y, Liu Z, 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.
- [29] Vecchi R, Chiari M, D Alessandro A, et al. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9):2240-2253.
- [30] Mašková L, Smolík J, Vodička P. Characterisation of particulate matter in different types of archives [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 107:217-224.
- [31] Mantas E, Remoundaki E, Halari I, et al. Mass closure and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ by Positive Matrix Factorization analysis in urban Mediterranean environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 94:154-163.
- [32] Eatough D J, Caka F M, Farber R J. The Conversion of SO_2 to Sulfate in the Atmosphere [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2013, 34(3/4):301-314.
- [33] 苗红妍, 温天雪, 王璐, 等. 沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 [J]. *环境科学*, 2016, 37(6):2017-2024.
- Miao Hong-yan, Wen Tian-xue, Wang Lu, et al. Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(6):2017-2024.
- [34] 崔虎雄, 成天涛, 陈建民, 等. SO_2 在 Fe_2O_3 颗粒表面不同温度下非均相反应的实验模拟 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12):2331-2336.
- CUI Hu-Xiong, CHENG Tian-Tao, CHEN Jian-Min, et al. A Simulated Heterogeneous Reaction of SO_2 on the Surface of Hematite at Different Temperatures [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(12):2331-2336.
- [35] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化 [J]. *生态学报*, 2005, 25(12):3231-3236.
- Chen Yong-qiao, Zhang Yi, Zhang Xiao-shan. Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing [J]. *Journal of Ecology*, 2005, 25(12):3231-3236.
- [36] Crutzen P J, Andreae M O. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles [M]. Springer International Publishing, 1990, 250(4988):1669-1678.
- [37] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1996, 101(D1):2011-2023.
- [38] 廖楠. 沈阳市冬季典型污染过程水溶性离子变化特征分析 [J]. *绿色科技*, 2017, 8(10):45-48.
- Liao Nan. Analysis on the Characteristics of Water-Soluble Ion Changes in Typical Pollution Process in Shenyang City in Winter [J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2017, 8(10):45-48.
- [39] Huang X F, Yu J Z, He L Y, et al. Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: results of a tunnel study and atmospheric implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5355-5360.
- [40] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, et al. Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to $\text{PM}_{2.5}$ Using the EC Tracer Method Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program [J]. *Aerosol Science & Technology*, 2004, 38(sup1):140-155.
- [41] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An In Situ, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon [J]. *Aerosol Science & Technology*, 1990, 12(1):161-171.
- [42] 杨晴, 张凯, 柴发合, 等. 长株潭城市群秋季大气颗粒物及其重金属元素污染特征 [J]. *环境科学研究*, 2013, 26(6):590-597.
- Yang Qing, Zhang Kai, Chai Fahe, et al. Study on the pollution characteristics of atmospheric particles and heavy metals in autumn in Chang-Zhu-Tan metropolitan area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(6):590-597.
- [43] 魏复盛. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社,

- 1990:91-328.
- Wei Fu-sheng. Background value of chinese soil element [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:91-328.
- [44] Wang X, Pu W, Zhang X, et al. Water-soluble ions and trace elements in surface snow and their potential source regions across northeastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015,114(4):57-65.
- [45] Tian H, Cheng K, Wang Y, et al. Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012,50:157-163.
- [46] Huang X, 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.
- [47] 陈 源,谢绍东,罗 彬.成都市大气细颗粒物组成和污染特征分析(2012—2013 年) [J]. *环境科学学报*, 2016,36(3):1021-1031.
- Chen Yuan, Xie Shadong, Luo Bin. Composition and pollution characteristics of fine particles in Chengdu from 2012 to 2013 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016,36(3):1021-1031.
- [48] Duan J, Tan J. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,74(2):93-101.
- [49] 陶 俊,张仁健,段菁春,等.北京城区 $PM_{2.5}$ 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 [J]. *环境科学*, 2014,35(2):411-417.
- Tao Jun, Zhang Ren-jian, DUAN Jing-chun, et al. Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in $PM_{2.5}$ and Source Analysis in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2014,35(2):411-417.
- [50] 李伟芳,白志鹏,史建武,等.天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源 [J]. *环境科学研究*, 2010,23(4):394-400.
- Li Wei-fang, Bai Zhi-peng, Shi Jian-wu, et al. Pollution Characteristics and Sources of Fine Particulate Matter in Ambient Air in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010,23(4):394-400.
- [51] 洪 也,马雁军,李潮流,等.沈阳冬季灰霾日大气颗粒物元素粒径分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2011,24(6):637-644.
- Hong Ye, Ma Yan-jun, Li Chao-liu, et al. Elemental Size Distribution Characteristics of Atmospheric Particles on Hazy Days during Winter in Shenyang [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011,24(6):637-644.
- [52] 郑子龙,张 凯,陈义珍,等.北京一次混合型重污染过程大气颗粒物元素组分分析 [J]. *环境科学研究*, 2014,27(11):1219-1226.
- Zheng Zi-long, Zhang Kai, Chen Yi-zhen, et al. Study on elements in aerosols during a mixed serious pollution episode in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014,27(11):1219-1226.
- [53] 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 Wei, Kong Shao-fei, Liu Hai-biao, 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.
- [54] Lough G C, Schauer J J, Park J S, et al. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(3):826-836.

作者简介: 田莎莎(1993-),女,山东菏泽人,天津师范大学硕士研究生,主要从事空气颗粒物污染与防治.发表论文 1 篇.