

阜新市秋冬季节 PM_{2.5} 中无机元素污染特征及来源

赵晓亮¹, 岳阳霞¹, 许端平^{1*}, 姬亚芹², 李莉³, 吕美婷¹ (1. 辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 3. 阜新市环境监测中心站, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 为研究阜新市秋冬交替期间大气 PM_{2.5} 无机元素污染特征及来源, 于 2017 年 10 月、12 月对城区 4 个点位采集样品, 利用 ICP-MS、AFS-8900、ICP-AES 测定 18 种元素含量, 结合气象参数, 分析秋、冬两季 PM_{2.5} 污染特征, 运用富集因子法(EF)、主成分分析法(PCA)及聚类分析法解析 PM_{2.5} 元素污染特征及来源。结果表明, 阜新城区冬季 PM_{2.5} 质量浓度(56.5 μg/m³) 是秋季的 1.5 倍, 秋、冬两季 PM_{2.5} 平均质量浓度为 47.5 μg/m³; 冬季 PM_{2.5} 与 SO₂、NO₂ 的同源性表现强于秋季; 冬季 PM_{2.5} 中 V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Cd、Hg、Mg、Ti 12 种典型人为源标识性元素总质量百分比(8.78%) 是秋季的 1.45 倍, 表明城区冬季 PM_{2.5} 显著受到人为活动影响。富集因子分析显示 EF 值大于 100 的元素为 Cd、Hg、Zn, 冬季 EF(Cd) 高达 532.34, 可能与城南 3 km 公里处露天矿坑大量残煤自燃排烟有关; 冬季 EF(Cr) 比秋天增高了 7.9 倍。源解析结果表明, 燃煤与工业烟尘、机动车尾气、生物质燃烧及土壤风沙扬尘是阜新 PM_{2.5} 无机元素的主要来源。秋季表现出明显的来源复合性, 第一主因子解释了变量总方差的 77.013%, 聚类分析第 1 类包含了 Cd、Hg、Mn、Ni、As、V、Cr、Cu、Pb、Zn、Ti 和 Mg 12 种元素; 冬季则表现出明显的来源广泛性, 表明冬季 PM_{2.5} 来源相对复杂, 应强化冬季 PM_{2.5} 污染综合防治与管控。

关键词: 季节交替; PM_{2.5}; 无机元素; 污染特征; 源解析

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)10-4247-12

The pollution characteristics and source analysis of inorganic elements in PM_{2.5} during autumn and winter in Fuxin. ZHAO Xiao-liang¹, YUE Yang-xia¹, XU Duan-ping^{1*}, JI Ya-qin², LI Li³, LÜ Mei-ting¹ (College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 3. Fuxin Environmental Monitoring Center Station, Fuxin 123000, China). *China Environmental Science*, 2020,40(10): 4247~4258

Abstract: PM_{2.5} samples were collected at four sites of Fuxin city in October and December 2017 to study the pollution characteristics and sources of inorganic elements in PM_{2.5} during the autumn-winter alternation period. The pollution characteristics of PM_{2.5} were then analyzed by combining the monitoring data with meteorological parameters. The contents of eighteen elements in PM_{2.5} were determined by ICP-MS, AFS-8900 and ICP-AES, and the source apportionment was conducted using enrichment factor (EF) analysis, principal component analysis and cluster analysis. The mass concentration of PM_{2.5} in winter (56.5 μg/m³) was 1.5 times that in autumn, and the mean concentration of PM_{2.5} was 47.5 μg/m³ during the sampling period. Meanwhile, PM_{2.5} shared similar sources with SO₂ and NO₂ to a high degree in winter as compared to the situation in autumn. In winter, the total mass percentage (8.78%) of 12 typical marker elements for anthropogenic sources (V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Cd, Hg, Mg, Ti) in PM_{2.5} was 1.45 times that in autumn, indicating that PM_{2.5} in urban areas was significantly affected by human activities in winter. EF analysis results showed that Cd, Hg and Zn were heavily enriched, with EF values greater than 100. In winter, EF (Cd) reached as high as 532.34, which might be related to the smoke exhaust from the spontaneous combustion of large amounts of residual coal in the open pit 3 km south of the city. Moreover, the EF (Cr) in winter was 7.9 times higher than that in autumn. According to the results of source analysis, coal burning, industrial soot, vehicle exhaust, biomass combustion, and soil dust were the main sources of inorganic elements in PM_{2.5}. In autumn, PM_{2.5} had composite sources. The first principal factor accounted for 77.013% of the total variation, and category 1 identified in cluster analysis contained 12 elements, i.e., Cd, Hg, Mn, Ni, As, V, Cr, Cu, Pb, Zn, Ti and Mg. By contrast, PM_{2.5} had a wide range of sources in winter, showing the complexity of sources. Therefore, comprehensive measures should be considered to prevent and control PM_{2.5} pollution in winter.

Key words: seasonal alternation; PM_{2.5}; inorganic elements; pollution characteristics; source analysis

大气细颗粒物已成为中国大部分城市的首要污染物^[1]。无机元素作为大气颗粒物的重要组成部分, 大部分具有难降解与易富集的特性, 对人体器官能够造成功能性障碍, 引发不可逆性损伤^[2-3]。有关

收稿日期: 2020-02-08

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC180380103); 辽宁省自然科学基金资助项目(20170540425)

* 责任作者, 教授, xdp1961@126.com

PM_{2.5} 中金属元素在流行病学影响的研究表明,PM_{2.5} 对于居民健康的影响不仅取决于浓度,还与其组分密切相关^[4-5].近年来国内外针对 PM_{2.5} 中金属的研究,主要围绕重金属组分开展.有研究者针对印度排灯节及国内春节期间、亚青会及青奥会期间等特殊时段内 PM_{2.5} 中重金属开展研究^[6-13];其他研究者围绕 PM_{2.5} 中痕量重金属造成的人体健康风险进行评价^[14-21];有研究者研究了太原、广州、宝鸡等城市两种粒级颗粒物(PM_{2.5} 与 PM₁₀)中重金属的污染特征及来源^[22-26].当前相关 PM_{2.5} 中无机元素的研究主要集中在重金属污染水平、分布特征、化学形态、迁移转化和生物有效性等方面,多针对研究京津冀、长三角、珠三角和汾渭平原等大型城市开展,但对于非采暖季与采暖季交替敏感时段的研究相对较少.

阜新作为中国北方典型的煤炭资源型城市,位于内蒙古科尔沁左翼后旗沙地与辽河平原接壤地带,属于典型的生态脆弱区,气象动力条件极不稳定,同时是胡焕庸线以东连接北部科尔沁沙地与南部渤海湾之间的重要大气通道^[27].农田土壤季节性裸露明显,采暖季燃煤烟尘协同北部科尔沁风沙尘作用严重影响大气环境质量.阜新露天煤矿世界闻名,近百年开采形成约为 40 亿 m³ 体积的巨大露天排土矿坑及 8.5 亿 m³ 的矸石山排土场,位于市区正南方仅 3km,对市区大气降尘及重金属污染贡献显著^[28-29],针对 PM_{2.5} 中主要无机组分特征及来源的研究亟待开展.本研究于 2017 年秋冬两季对阜新市 4 个代表性采样点大气 PM_{2.5} 中 Na、K、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Cd、Hg、Si、Al、Mg、Ti、Ca 和 Fe 共 18 种金属元素(其中 16 种重金属元素)进行了采样分析,研究其由非采暖期进入采暖期敏感时段内的污染特征及来源,以期 为阜新市 PM_{2.5} 污染控制及来源深度解析提供科学参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

阜新市采样点(图 1)设置于 4 个不同功能区内,分别为市环境监测中心 1 个常规监测点位,汽车综合性能监测站、市燃烧监测站煤质化验室和市粮油监测站 3 个临时监测点位,采样地面距离为 10m.

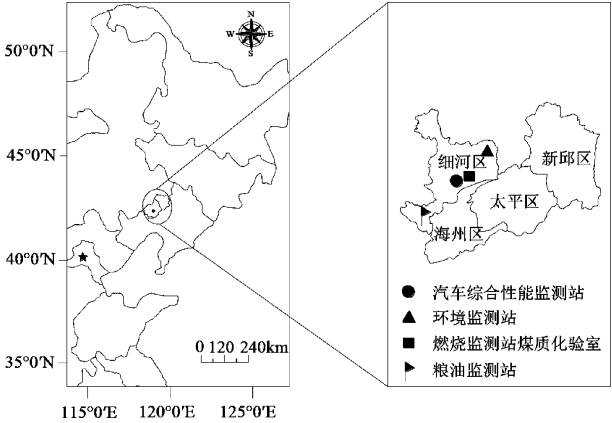


图 1 阜新市 PM_{2.5} 采样点分布示意
Fig.1 Location of sampling sites of PM_{2.5} in Fuxin

采样时段为 2017 年 10 月 15~29 日、12 月 10~24 日,代表秋(非采暖期)、冬(采暖期)两季各 15d,采样期间气象数据由自动气象监测仪(武汉易谷 QXZ1.0)支持,气象数据见表 1.采用中崂 1108A-1 型中流量智能颗粒物采样器,选用 90mm 高纯 Teflon 膜(Whatman PTFE),采样器使用前使用流量校准仪校准,流量设置为 100L/min.持续采样,每张膜 23.5h,从当日 09:00~次日 08:30.

表 1 采样期间的平均气象参数
Table 1 Average meteorological parameters during sampling

日期	数值	温度 (℃)	相对湿度 (%)	风速 (m/s)	降雨量 (mm)	降雪量 (mm)
2017-10-15 ~29	最小值	2.0	32.0	0.90	0	0
	最大值	11.0	87.0	4.40	0	0
	平均值	6.5	38.1	2.65	0	0
2017-12-10 ~24	最小值	-14.0	29.0	1.40	0	0
	最大值	-3.0	55.6	5.00	0	0
	平均值	-8.5	51.0	3.20	0	0

1.2 化学分析

按照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》^[30]要求,滤膜采样前后均置于温度(20±1)℃、湿度(50±1)%的环境中平衡 48h,称量.取 1/4 聚丙烯滤膜,用陶瓷剪刀剪碎置于编号消解罐,加硝酸(pH=5.6)5mL,加 0.05mL HF(pH=5.3),220℃下电控板消解回流 2h,加稀硝酸(pH=5.4)5mL 浸取,移液定容.使用 NEXION350X/D/S 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析 Na、K、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Cd、Hg 12 种元素;采用原子荧光法分析 Hg;采用 Agilent 型电感耦合

等离子光谱仪(ICP-AES)分析 Si、Al、Mg、Ti、Ca、Fe 共 6 种元素。

1.3 质量控制与质量保证

每次采样前后换膜保证滤膜平整、无毛刺、无破损;采样仪累计采样 168h 清洗 1 次采样头;采样期间定期对仪器流量、温度及气压传感器检查;质控(QC)程序参考美国(标准参考物质)校准,使用地球化学一级标准物质 GSS2 校正,回收率介于 95.5%~105.5%,相对标准偏差(RSD)控制<10%;每测定 10 个样品,进行 1 次单点校准和空白测定,每批次实验中空白对照样品与质控样品进行同步测定。采用 Origin8.0、SPSS22.0 软件进行数据处理与分析。

2 结果与讨论

2.1 气象参数对 PM_{2.5} 及其主要无机元素污染特征的影响

采样期间,4 个点位上,秋冬两季 PM_{2.5} 浓度取平均值,得出市环境监测中心、汽车综合性能监测站、市燃烧监测站煤质化验室、市粮油监测站 PM_{2.5} 质量浓度分别为 40.6,58.6,34.1,56.7 μg/m³,阜新市两季 PM_{2.5} 平均质量浓度为 47.5 μg/m³,低于《环境空气质量标准》(GB3095-2012)^[31]日均浓度限值(75 μg/m³),是同期阜新市国控点位 PM_{2.5} 的 1.21 倍。与马妍等^[32]对盘锦的研究结果(手工监测结果是国控点监测结果的 1.35 倍)相符。其他研究^[33-34]也表明 PM_{2.5} 手工监测浓度均大于当地国控点监测浓度,说明本研究监测数据具有一定的代表性。PM_{2.5} 浓度的空间分布为:汽车综合性能监测站>市粮油监测站>市环境监测中心>市燃烧监测站煤质化验室,这与点位所处的地理位置与功能区相关。汽车综合性能监测站位于阜新高新技术产业区现有山东鲁花、珠海华丰等 122 家企业,企业生产排放对 PM_{2.5} 贡献较大;市粮油监测站位于阜新市汽车站附近,高密度车辆排放直接影响 PM_{2.5} 浓度,同时,该站点南方向仅 1.5 km 处为阜新海州露天矿,露天矿坑体积约为 40 亿 m³,矿坑边坡存在约 200 处煤炭自燃点,低温不充分燃烧产生大量气溶胶是导致该点位 PM_{2.5} 浓度相对较高的直接原因。矿坑东西排土场体积约为 8.5 亿 m³,风化破碎的岩土颗粒在风流扰动下加重阜新城区空气污染^[35]。市环境监测中心位于阜新主干道中华路旁,受到市区机动车排放的一定影响;市燃烧监测站煤

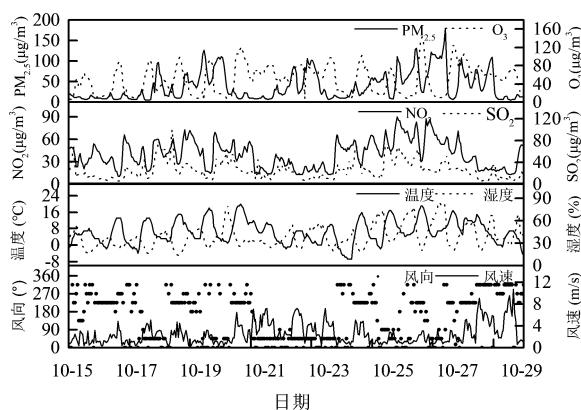
质化验室位于居民区内,无明显污染源影响,空气相对清洁。

两个季节上,4 个点位 PM_{2.5} 浓度取平均值,得出秋季 NO₂ 质量浓度(39.8 μg/m³)为冬季(29.2 μg/m³)的 1.4 倍,主要因为冬季机动车辆活动量与车流密度相对降低导致 NO₂ 质量浓度也相应降低。冬季 PM_{2.5} 质量浓度(56.5 μg/m³)是秋季(38.7 μg/m³)的 1.5 倍,冬季 SO₂ 质量浓度(43.1 μg/m³)是秋季(25.9 μg/m³)的 1.7 倍。第一方面受烟气排放量影响:冬季采暖季大负荷的燃煤排烟对 PM_{2.5}、SO₂ 质量浓度贡献大于秋季;第二方面受气象条件影响:阜新气候多受北部蒙古-西伯利亚高压控制,多发生于秋-冬季节,以逆温天气为主,期间大气边界层高度较低,不利于大气污染物有效扩散^[36];由表 1 气象参数可知,阜新冬季相对湿度约为秋季的 1.5 倍,有利于大气中 SO₂ 和 NO₂ 等气态前体物的二次转化,促进颗粒物的吸湿增长和 PM_{2.5} 浓度升高^[37],同时,冬季平均风速高于秋季,以北方方向为主,风的扰动作用加剧了北部科尔沁沙地对阜新大气细颗粒物的污染^[28],与阜新地处蒙北科尔沁沙地-辽南渤海湾的重要大气通道密切相关。

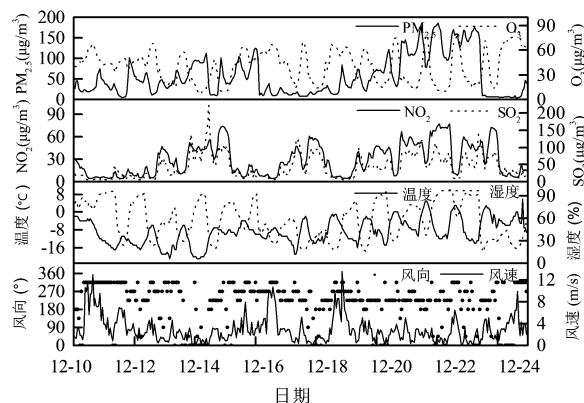
相关性分析表明,秋冬两季监测期间内 SO₂ 与 PM_{2.5} 质量浓度 R^2 分别为 0.80,0.82, $P<0.01$;NO₂ 与 PM_{2.5} 质量浓度 R^2 分别为 0.85,0.89, $P<0.01$,进入冬季后,PM_{2.5} 分别与 SO₂、NO₂ 质量浓度相关性均有不同程度的增加;同时图 2 也显示,秋冬两季 PM_{2.5} 分别与 SO₂、NO₂ 质量浓度的变化趋势具有良好的同步性,PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 是煤炭、石油等化石燃料燃烧的最主要污染物,表明无论是秋季还是冬季,阜新市大气污染第一控制源为化石燃料燃烧源(包括固定燃烧源与机动车移动源)。PM_{2.5} 中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 分别由气态前致物 SO₂、NO₂ 经过均相或非均相二次反应生成,一般用 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度比作为分辨固定源和移动源相对贡献率的指标^[38]。计算结果显示,阜新市秋冬两季 PM_{2.5} 中 NO₃⁻/SO₄²⁻ 值分别为 0.76,0.62,进一步表明阜新市固定源排放贡献大于移动源排放。近年来,积极打造“油气、风、光”新能源产业,截至 2018 年 10 月,煤电产业占比从转型之初的 49.8%降到不足 15%。伴随地区机动车保有量的快速增加,阜新市大气污染源结构变化趋势需要持续关注。同时,由

图2可以看出,秋冬两季采样期间, O_3 与 $PM_{2.5}$ 质量浓度之间均呈现明显“此消彼长”的错峰变化趋势,主要因为 $PM_{2.5}$ 质量浓度影响光衰减进而间接影响 O_3 光化学反应的合成^[39-40]。

由表1气象参数可知,采样期间内未出现降雨、降雪现象,图2为阜新市城区秋冬两季监测时段内 $PM_{2.5}$ 质量浓度、气态污染物及气象参数时间变化序列。秋季15d采样期内平均风速为2.5m/s,自10月20日午后风速迅速抬升至6.2m/s, $PM_{2.5}$ 质量浓度由 $110.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 快速降低3.6倍。21~23日,风向由西南风转为东北风(平均风向为 40°),平均相对湿度由75%降低至30%,大气污染物扩散条件得到迅速改善,形成采样期内20~23日 $PM_{2.5}$ 的相对低浓度时段。阜新市城区西南方向150km是渤海湾,北部直接与科尔沁沙地连接,风向的变化直接影响阜新地区大气湿度、温度,进而影响 SO_2 、 NO_2 等气态前体物的二次转化、 $PM_{2.5}$ 颗粒吸湿增长及 $PM_{2.5}$ 浓度变化。阜新冬季15d采样期内平均风速是秋季的1.2倍,主导风向为西北风。由图2可以得出冬季15d采样期内日平均主导风向相对稳定的条件下,大气温度呈现缓慢且稳步增高的趋势,自12月17~24日期间尤为明显,日均温度由 -17.5°C (17日)抬升至 -3.5°C (24日);期间20~24日,平均相对湿度为68.7%(是冬季采样期内平均相对湿度的1.2倍), $PM_{2.5}$ 平均质量浓度高达 $107.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。形成冬季采样期内的高污染时段,可能由湿度、温度气象条件与冬季采暖燃煤排放大量污染物相互协同反应造成 $PM_{2.5}$ 不断积累所致。阜新冬季采样期内平均相对湿度为55.6%,高于秋季(38.1%),湿度增加促进颗粒物的吸湿以及 $PM_{2.5}$ 浓度升高^[41-42]。



(a)秋季参数变化序列



(b)冬季参数变化序列

图2 $PM_{2.5}$ 、气态污染物及气象参数时间变化序列

Fig.2 Time series of $PM_{2.5}$, gaseous pollutants and meteorological parameters

对阜新市秋冬两季4个采样点 $PM_{2.5}$ 样品中无机元素含量数据取均数,得到18种无机元素的平均质量浓度(图3)。阜新市秋冬两季 $PM_{2.5}$ 中以Si、Ca、Al、Fe、K、Na地壳主量元素为主,在冬季 $PM_{2.5}$ 中6种元素总质量浓度($10.0913\mu\text{g}/\text{m}^3$)高于秋季($6.5105\mu\text{g}/\text{m}^3$),但冬季6种元素总质量百分比(91.22%)低于秋季(93.96%),即冬季 $PM_{2.5}$ 中V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Cd、Hg、Mg、Ti 12种典型人为源标识性元素总质量百分比(8.78%)是秋季的1.45倍,也表明阜新城区冬季 $PM_{2.5}$ 显著受到人为活动影响。说明冬季 $PM_{2.5}$ 中其他人为来源标识度较高的痕量金属元素占比增高,表明阜新冬季 $PM_{2.5}$ 受到人为活动的影响增加。其中,冬季 $PM_{2.5}$ 中Cr($0.0592\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Cd($0.0014\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Pb($0.0413\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Hg($0.0003\mu\text{g}/\text{m}^3$)、As($0.0037\mu\text{g}/\text{m}^3$)的浓度分别是秋季的12.3、1.6、1.5、1.5、1.2倍。其中,Cd、Pb、Hg、As的秋冬两季平均浓度均低于我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)^[31]年均浓度限值(0.005, 0.05, 0.05, $0.006\mu\text{g}/\text{m}^3$),Cr的秋冬两季平均浓度高于年均浓度限值($0.000025\mu\text{g}/\text{m}^3$),阜新Cr污染严重。痕量金属元素中,欧盟空气质量标准中As、Cd和Ni的年均浓度限值分别为0.0041, 0.0035, $0.0138\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[43],阜新秋冬两季As、Cd和Ni的平均浓度均低于欧盟限值。

由表2可以看出,国内城市 $PM_{2.5}$ 重金属浓度差异较大,阜新市 $PM_{2.5}$ 中As、Ni的质量浓度均低于其他城市,武汉As(类重金属)的质量浓度是阜新的5.7倍,Ni元素是阜新的3.2倍,As、Ni主要分别源于

燃煤尘与燃油尘^[44-45].杭州重金属浓度(除 As 外)低于阜新市,杭州以发展旅游业为重要经济增长点,城区绿化率达 40.5%,对 PM_{2.5} 及其重金属具有显著的滞留净化作用.阜新 PM_{2.5} 中 Cr 浓度分别比南京、厦门高出 70.9%、76.6%,Cr 主要源于化石燃料燃烧及工业活动^[8].阜新皮革工业源坐落于新邱区,大量使用铬矾、重铬酸盐作为皮革鞣料.由表 1 可知,重金属排位差异大致相同,最前两位重金属均为 Zn、Pb(除武汉以外),浓度最低重金属多数为 Cd、Ni.可以发现阜新与太原 PM_{2.5} 重金属排位最为相似,可能因为两座城市都是典型北方煤炭资源型城市,城市能源结构及燃煤品位差异不显著.

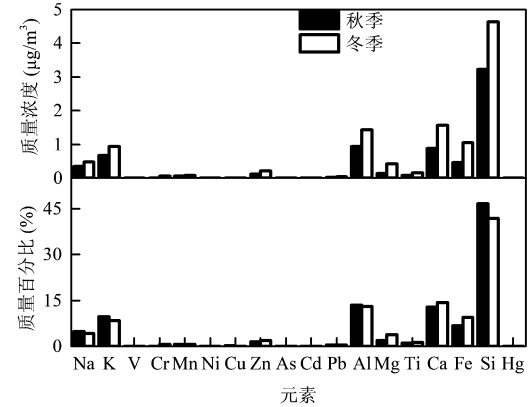


图3 PM_{2.5} 中无机元素质量浓度及质量百分比
Fig.3 Mass concentration and percentage of inorganic elements in PM_{2.5}

表 2 我国主要城市 PM_{2.5} 重金属污染水平(μg/m³)
Table 2 Mass concentrations of heavy metals in PM_{2.5} of major cities in China (μg/m³)

城市	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
阜新	0.0034	0.0012	0.0320	0.0083	0.0032	0.0342	0.1612
杭州 ^[27]	0.0040	0.0008	—	0.0073	—	0.0325	0.0841
南京 ^[19]	0.0111	0.0019	0.0093	0.0882	0.0074	0.1363	0.1823
宁波 ^[28]	0.0100	—	0.0300	0.0500	0.0200	0.1200	0.7200
厦门 ^[26]	—	0.0102	0.0075	0.0260	0.0054	0.0723	0.2200
太原 ^[22]	—	0.0300	0.0400	0.0400	0.0100	0.1700	0.3800
武汉 ^[25]	0.0194	0.0056	0.0152	0.1595	0.0105	0.1384	0.7184

注:“—”表示参考文献中没有涉及相应元素.

2.2 富集因子法来源解析

富集因子法(EF)采用双重归一化的处理方法确定人类活动污染源和天然来源对 PM_{2.5} 中元素的贡献程度^[46].富集程度越高,相应元素相对于地壳的浓度越高,表明人类活动对其影响越大.计算方法为:

$$EF = \frac{(C_i - C_n)_{\text{颗粒物}}}{(C_i - C_n)_{\text{土壤}}}$$

式中: C_i 表示第*i*种元素的浓度,μg/m³; C_n 为所选参比元素的浓度,μg/m³.依据 Sutherland 富集因子值分级,当 $EF_i \leq 1$,表明元素*i*没有富集; $EF_i > 10$,表明元素*i*受到人为扰动,轻微富集; $EF_i > 100$,表明元素*i*明显受到人为活动影响,严重富集^[47].本研究选择 Al 作为参比元素,各元素土壤背景值来自于《中国土壤元素背景值》^[48]中辽宁地区 A 层土壤背景值.

从 18 种元素富集因子计算结果(表 3),可以看出阜新市 PM_{2.5} 中元素富集因子值变化范围很广,秋季由 Cd(516.23)到 Fe(1.04),冬季从 Cd(532.34)到

Na(1.29).秋冬两季采样期间 EF 值均大于 100 的元素为 Cd、Si、Hg、Zn,说明严重富集,受人为活动影响强烈;EF 值介于 10~100 之间的元素为 Pb、Cu、As,说明轻微富集,受到人为活动的影响较为显著;EF 值小于 10 的元素为 Mn、Ca、Ni、V、K、Na、Ti、Mg、Fe,说明受人为影响不明显.Cr 的 EF 值在秋冬两季之间的变化幅度显著高于其他元素,冬季 Cr 的 EF 值比秋天增加了 7.9 倍,现有文献表明 Cr 源于燃油飞灰以及工业冶炼等^[49],当前阜新市工业结构中工业冶炼产业比例近乎为零,2017 年阜新市皮革产业出口额度达 6.3 亿元,因此皮革行业大量使用的 Cr 类揉革剂是阜新市 Cr 的重要来源.

秋冬两季 Cd 元素富集因子值最高(516.23, 532.34),约为极强富集 EF 限值(40)的 13 倍,说明受人为活动影响极显著,这与前期相关阜新降尘中重金属含量研究结论一致^[27].一般认为 Cd 主要来源冶金工业活动排放^[48,50],本研究认为阜新 PM_{2.5} 中 Cd 主

要来源于城区南仅 3km 的海州露天矿坑(40 亿 m³)边坡残煤自燃以及附近排土场(8.5 亿 m³)风化煤矸石扬尘.张祥雨等^[51]研究表明阜新海州露天矿煤矸石中 Cd 丰度较高,且风化现象促进煤矸石中 Cd 的析出强度.

表 3 阜新市 PM_{2.5} 中 18 种元素 EF 值

Table 3 Enrichment factors of 18 elements in PM_{2.5} of Fuxin city

序号	元素种类	土壤背景值(mg/kg)	秋季 EF 值	冬季 EF 值
1	Na	15400	1.44	1.29
2	Mg	7800	1.13	2.23
3	K	20800	2.10	1.91
4	Ti	4200	1.21	1.50
5	V	82.4	2.53	2.07
6	Cr	57.9	5.45	43.30
7	Mn	564	6.76	5.42
8	Fe	28800	1.04	1.53
9	Ni	25.6	5.63	6.87
10	Cu	19.8	25.76	18.58
11	Zn	63.5	108.96	144.44
12	As	8.8	17.55	22.11
13	Cd	0.108	516.23	532.34
14	Hg	0.037	287.34	420.58
15	Si	562.5	348.59	374.86
16	Pb	21.4	81.82	82.38
17	Al	60900	—	—
18	Ca	8600	6.70	7.75

注: “—” 表示参比元素 Al 无 EF 值.

秋冬两季 Si 元素的富集因子值(348.59,374.86)分别是极强富集 EF 限值的 8 倍和 9 倍,主要来自于土壤风沙尘;秋冬两季 Hg 元素的富集因子值(287.34, 420.58)分别是极强富集因子限值的 7 倍与 10 倍,主要来源燃煤烟尘;秋冬两季 Zn 元素的富集因子值(108.96,144.44)也呈现出了极强的富集特征,Zn 主要来自于机动车尾气排放及轮胎磨损.秋冬两季 Pb 元素富集因子值分别达到了 81.80 和 82.38,属于极强富集程度,Pb 元素是机动车尾气尘的标识元素^[52],同时冶炼和燃煤的过程会排放 Pb.冬季 Cu 的富集因子值比秋季降低约 39%,Cu 主要源于机动车部件磨损、尾气及道路二次扬尘^[53],进一步佐证阜新城区冬季机动车比秋季的扰动影响相对较低.冬季 As 分别比秋季提高约 26%,As 是燃煤的标志性组分^[54].

从 EF 源解析结果看,Na、Mg、K、Fe、Ti 属于地壳元素,其 EF 值较低,表明人为活动对其富集程度

影响相对较小;Ca 则主要源于风沙扬尘及建筑烟尘;秋季 K、Na 分别比冬季高约 10%、11%,来自生物质燃烧和餐饮油烟^[55],表明秋季是秸秆焚烧的重要管控时期.至于 Mn、Ni、V 则被认为来源于一般工业过程^[7].

从 EF 得出结果整体看,阜新市大气 PM_{2.5} 中 Cd、Hg 元素 EF 值异常高,表明工艺粉尘是阜新市 PM_{2.5} 的主要污染源,可能来源于阜新市大鹰水泥制造有限公司等工业粉尘贡献;Zn、Pb 元素的 EF 值相对较高,火力发电是阜新市传统能源产业,且冬季属于采暖期,燃煤量增加;同时阜新市车辆保有量呈持续增长态势,现已达到 30 万量,机动车尾气排放量逐年增加,阜新城区属于“坐北朝南”的簸箕形地貌,风向为南风期间,扩散条件差,极易造成大气污染物累积.

2.3 主成分分析法来源解析

主成分分析(PCA)能够利用较少的代表性因子说明众多变量,实现标识组分识别污染源^[56].本研究利用 SPSS22.0 软件 FACTOR 模块进行主成分分析,得到阜新市秋冬两季 PM_{2.5} 中无机元素的 KMO 值分别为 0.895,0.817,且 Bartlett 球状检验 χ^2 统计值的显著性概率 Sig.分别为 0.008,0.002(均小于 0.01),依据 KMO 度量标准^[57](大于 0.8 表示适合),可知无机元素变量之间显著相关,适合因子分析;采用最大方差法转置得到主成分因子载荷,阜新市秋冬两季分别得到表征 PM_{2.5} 中无机元素来源的 3 个解释因子(表 4).

对于秋季,主因子 1 解释了变量总方差的 77.013%,Zn、Cd、Pb 具有很高的载荷值,其中,Zn 和 Pb 是机动车尾气的特征元素,Cd 是工业烟尘的特征元素^[49],本研究认为 Cd 来自海州露天矿自燃烟尘及排土场煤矸石风化扬尘.主因子 1 可以解释为是移动源、燃煤烟尘及扬尘复合源.主因子 2 解释了所有方差变量的 10.937%,Fe、Al 和 Ni 具有很高的载荷值,其中,Fe 和 Al 均是地壳主量元素;由 EF 可以看出,Ni 受人类活动干扰影响不显著,主因子 2 可以解析为土壤扬尘源.主因子 3 解释了所有方差变量的 7.126%,Ca 具有很高的载荷值,Ca 是建筑水泥尘的标识元素,秋季是北方城市进行建筑开发活动黄金时期,因此,主因子 3 可以认为是建筑扬尘源.与郑州市^[58]的主成分分析结果一致.

表 4 阜新市 PM_{2.5} 中无机元素成分矩阵

Table 4 The inorganic elements composition matrix in PM _{2.5} of Fuxin city						
元素	秋季			冬季		
	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2	主成分 3
Na	0.633	0.745	0.155	0.700	0.309	0.370
K	0.691	0.619	0.348	0.553	0.558	0.430
V	0.425	0.734	0.520	0.325	0.261	0.792
Cr	0.797	0.566	0.003	0.232	0.021	0.937
Mn	0.844	0.462	0.226	0.442	0.271	0.808
Ni	0.461	0.828	0.114	0.512	-0.645	0.292
Cu	0.730	0.582	-0.138	0.740	0.317	0.238
Zn	0.960	0.137	0.232	0.950	-0.051	-0.009
As	0.840	0.511	0.031	0.974	0.144	0.298
Cd	0.878	0.375	0.230	0.704	0.033	0.249
Pb	0.862	0.480	0.114	0.946	-0.137	0.133
Al	0.316	0.861	0.397	-0.009	0.967	0.110
Mg	0.764	0.194	0.599	0.223	0.926	0.236
Ti	0.519	0.797	-0.079	0.067	0.618	0.664
Ca	-0.014	0.660	0.700	0.101	0.910	0.156
Fe	0.471	0.831	0.229	0.268	0.838	0.370
Si	0.439	0.681	0.558	-0.044	0.957	0.097
Hg	-0.088	-0.027	-0.871	-0.088	-0.027	-0.871
特征值	13.826	1.969	1.283	13.826	1.969	1.283
贡献率(%)	77.013	10.937	7.126	50.536	26.540	8.511
累计贡献率(%)	77.013	87.950	95.076	50.536	77.076	85.587

对于冬季,主成分 1 解释了变量总方差的 50.536%,组分载荷量按大小排列为 As(0.974)>Zn(0.950)>Pb(0.946),与秋季主成分 1 的主要代表性元素明显不同,根据前述典型污染源与标识元素之间的相应关系,主成分 1 应解释为燃煤烟尘和移动源;主成分 2 解释了变量总方差的 26.54%,主成分 2 中载荷较高的元素是 Al(0.967)>Si(0.957)>Mg(0.926)>Ca(0.910),均是土壤扬尘类颗粒物来源的特征元素,主成分 2 应解释为土壤扬尘源;主成分 3 解释了变量总方差的 8.511%,其中 Cr(0.937)、Mn(0.808)和 V(0.792)载荷较高,Cr、Mn 为工艺粉尘的特征元素,V 主要来源于燃油烟尘,主成分 3 应解释为工业过程排放源.结果表明:冬季采暖供热燃煤排烟是阜新冬季 PM_{2.5} 第一来源;同时,由于受到临近北部科尔沁沙漠风沙的影响,冬季土壤扬尘对阜新 PM_{2.5} 的贡献率相对秋季凸显(是秋季的 2.5 倍).

2.4 聚类分析法来源解析

聚类分析作为典型的多变量统计分析方法^[13],具有依据相互距离或相似系数将样品群分类的功能.本研究采用“类间距离”连接方法,运用 SPSS

22.0 计算无机元素之间欧式距离,按照距离最小原则将无机元素分类,利用 MEANS 模块计算各类平均值,再利用 FACTOR 模块检验各类平均值之间差异,显著性概率 Sig.均为零,达到显著性水平,结果表明阜新城区秋冬两季 PM_{2.5} 中无机元素聚类结果较为可信.

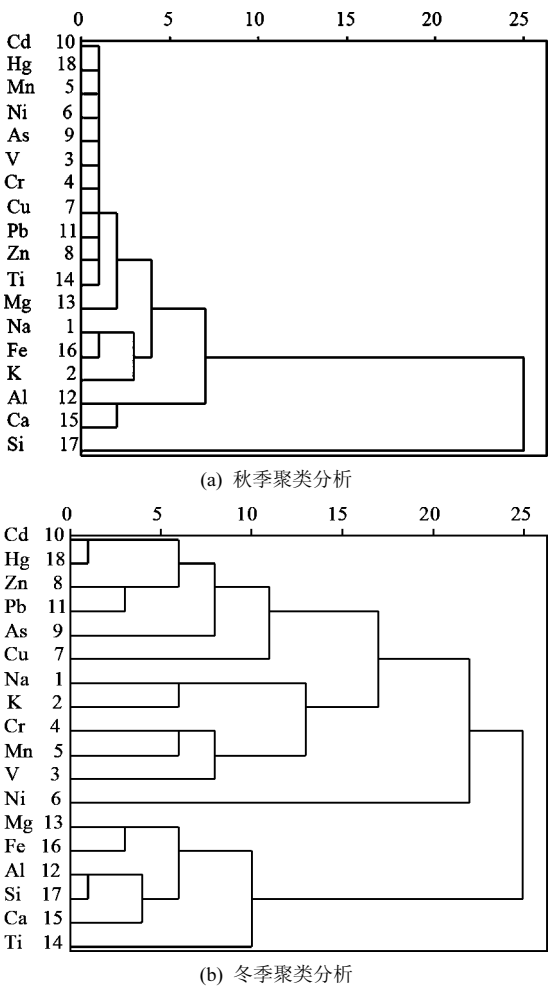


图 4 阜新市秋冬两季 PM_{2.5} 中无机元素的聚类分析
Fig.4 Cluster analysis of inorganic elements in PM_{2.5} of Fuxin in autumn and winter

由图 4(a)可知,阜新市秋季大气 PM_{2.5} 来源指示性较为集中,PM_{2.5} 中无机元素可分为 3 类,第 1 类含 Cd、Hg、Mn、Ni、As、V、Cr、Cu、Pb、Zn、Ti 和 Mg 12 种元素.Cd、Hg 主要来自燃煤烟尘,Cr 是制革、揉革产业的标识元素,Mn 和 As 是燃煤燃烧标识元素,Cu、Pb、Zn 主要来自于燃煤、机动车部件磨损及尾气排放,Ni 和 V 是石油燃烧的特征元素^[59],所以阜新秋季 PM_{2.5} 第 1 类源具有明显的来源复合特性,可解释为工业与燃煤烟尘及机动车尾气

排放复合源.第2类含Na、Fe和K,其中,Na、K主要源于生物质燃烧,可解释为生物质燃烧源.第3类含Si、Al、Ca,其中Si、Al均是土壤扬尘的标识元素,Ca主要来自于建筑水泥尘,所以第3类可解释为扬尘源(包括土壤扬尘、城市降尘、建筑水泥尘等).

由图4(b)可知,阜新市冬季大气PM_{2.5}来源类别比秋季更为广泛且复杂,PM_{2.5}中无机元素来源可分为4类,第1类包括Cd、Hg、Zn、Pb、As、Cu,其中Cd、Hg关系密切,与As均主要来源于燃煤排放;Zn、Pb关系密切,与Cu均主要来源于机动车磨损及尾气排放;所以第1类可解释为燃煤烟尘和机动车排放源;第2类含有Na、K、Cr、Mn、V、Ni,其中,Na、K主要来源于生物质燃烧,Cr、Mn主要来自工业排放、燃煤及土壤二次扬尘^[60],V、Ni主要来源于燃料油或石油燃烧产生的烟尘^[45,61],阜新粮食作物种植面积约为40.13万hm²,秋收后城区周边经常出现大范围违法烧荒现象,因此第2类可解释为生物质燃烧与工业燃油排放源;第3类包含Mg、Fe、Al、Si、Ca和Ti,其中Mg、Fe、Al、Si主要来源于土壤扬尘,Ca是建筑扬尘的标志元素,冬季建筑活动由室外转向室内,建筑材料(水泥)用量大幅降低,水泥尘对PM_{2.5}的贡献较秋季大幅降低,Ca主要来自土壤风沙扬尘,所以第3类可代表土壤扬尘源.

2.5 讨论

城市PM_{2.5}污染特征与来源比较发现,影响结果的因素较多.国内南、北方城市PM_{2.5}来源解析结果存在较大差异.阜新PM_{2.5}的餐饮油烟源贡献率明显低于成都^[62],同时扬尘源贡献率高于广州^[23]、武汉^[25]、厦门^[26],这与地域、气候等自然因素密切相关,同时也与城市饮食烹饪方式、餐饮行业规模及城市植被绿化率等社会因素紧密关联.同属国内北方冬季采暖城市,阜新、哈尔滨冬季PM_{2.5}的第一、二来源分别是燃煤与扬尘,两座城市秋季的主要来源同是生物质秸秆焚烧,但由于城市机动车保有量、建设规模等因素差异的影响,阜新市秋、冬两季城市机动车排放源、建筑扬尘源的贡献率远均低于哈尔滨^[63].

地形地貌显著影响城市PM_{2.5}污染特征与来源结果.阜新市约56%的国土面积属于低山丘陵地貌,西、北、东三面环山,南临渤海,整体呈簸箕形状的盆地地形,与太原地形极其相似,因此结合风向等气

象条件,该地区盆地的地形特征会显著影响PM_{2.5}的集聚与分布.

城市特异性也影响PM_{2.5}污染特征、无机元素含量及源解析结果,曾作为亚洲第一大露天矿的海州矿位于阜新城区南仅3km,当前200余处残煤自燃火点,同时露天矿周边堆放大量的煤矸石和粉煤灰,风力扰动下,对城区PM_{2.5}浓度及其中Cd、As等燃煤源标识元素具有较大贡献.皮革产业是阜新市重要经济增长极,制革过程中使用、释放大量的含Cr类揉革剂,是PM_{2.5}中Cr富集的重要原因.

大气颗粒物中无机元素污染特征与采样期间气象条件、颗粒粒径等因素密切相关.张晓茹等^[13]在研究中认为Cu主要源于道路扬尘,杨卫芬等^[49]则认为Cu主要来源于冶金粉尘,因为采样期间的阵雨与颗粒吸湿增重导致PM_{2.5}沉降进而形成Cu的来源转移.Munir等^[64]研究表明气温对当地颗粒物中无机元素含量有显著影响,其他气象参数则表现出反向或弱相关.Sergio等^[65]指出颗粒粒径越小其重金属元素含量越高,危害越严重.同时,通过对台湾、北京及上海城郊大气颗粒物中无机元素的研究发现Pb、As、Cd富集的最大颗粒粒径约为1μm^[66-68],研究颗粒物中无机元素含量的区别进而探讨城市之间颗粒物污染特征的差异,必须基于更细微粉尘且相同粒径的前提条件下开展.因此,为保证颗粒物无机元素对颗粒物来源与环境指示意义的有效性,应深入开展更细粒级颗粒物的组分及来源研究.

3 结论

3.1 采样期间,阜新市城区冬季PM_{2.5}平均浓度(56.5μg/m³)是秋季的1.5倍,冬季出现PM_{2.5}浓度短时超标(75μg/m³)污染现象,除受气象因素影响外,由于地处蒙北科尔沁沙地-辽南海湾之间的大气通道,PM_{2.5}受外部传输贡献显著.相关性分析表明,冬季PM_{2.5}与SO₂、NO₂同源性表现强于秋季.阜新市秋、冬两季PM_{2.5}与O₃之间呈现显著“此消彼长”错峰变化趋势.

3.2 阜新市冬季PM_{2.5}中V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Cd、Hg、Mg、Ti 12种典型人为源标识性元素总质量百分比(8.78%)是秋季的1.45倍,表明阜新城区冬季PM_{2.5}受人为活动影响显著.其中,冬季PM_{2.5}中Cr浓度(0.0592μg/m³)是秋季的12.3倍,

秋冬两季 Cr 平均浓度高于国家标准限值。

3.3 阜新市秋冬两季 EF 值均大于 100 的重金属元素为 Cd、Hg、Zn,受人为活动影响严重;其中,冬季 Cd 的 EF 值达 532.34,超过 EF 限值(40)13 倍,与城南 3km 公里处露天矿坑残煤自燃排烟有关,应当引起足够关注.EF 值介于 10~100 的元素为 Pb、Cu、Cr、As,其中,冬季 Cr 的 EF 值是秋天的 7.9 倍。

3.4 燃煤与机动车尾气、生物质燃烧及土壤风沙扬尘是阜新 PM_{2.5} 无机元素的主要来源.其中,秋季来源表现出明显的复合性,第一主因子解释了变量总方差的 77.013%,聚类分析第 1 类包含了 Cd、Hg、Mn、Ni、As、V、Cr、Cu、Pb、Zn、Ti 和 Mg 12 种元素;冬季来源则表现出明显的广泛性,工业燃油排放贡献率增加,冬季 PM_{2.5} 来源相对复杂,应强化阜新市冬季 PM_{2.5} 来源的综合防治与达标排放管控。

参考文献:

- [1] 黄凡,陈楠,周家斌,等.2016~2017 年武汉市城区大气 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2019,35(1):18-25.
Huang F, Chen N, Zhou J B, et al. Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in urban areas of Wuhan during 2016~2017 [J]. Environmental Monitoring in China, 2019,35(1):18-25.
- [2] Liu J, Wu D, Fan S, et al. A one-year, on-line, multi-site observation study on water-soluble ions in PM_{2.5} over the Pearl River Delta region, China [J]. Science of the Total Environment, 2017,601-602:1720-1732.
- [3] 孙有昌,姜楠,王申博,等.安阳市大 PM_{2.5} 中水溶性离子季节特征与来源解析 [J]. 环境科学, 2020,41(1):75-81.
Sun Y C, Jiang N, Wang S B, et al. Seasonal Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} of Anyang city [J]. Environmental Science, 2020,41(1):75-81.
- [4] 郝娇,葛颖,何书言,等.南京市秋季大气颗粒物中金属元素的粒径分布 [J]. 中国环境科学, 2018,38(12):4409-4414.
Hao J, Ge Y, He S Y, et al. Size distribution characteristics of metal elements in air particulate matter during autumn in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2018,38(12):4409-4414.
- [5] 王杰,张逸琴,高健,等. 2016~2018 年采暖季太行山沿线城市 PM_{2.5} 污染特征分析 [J]. 中国环境科学, 2019,39(11):4521-4529.
Wang J, Zhang Y Q, Gao J, et al. Characteristics of PM_{2.5} in cities along the Taihang Mountains during the heating season of 2016~2018 [J]. China Environmental Science, 2019,39(11):4521-4529.
- [6] Kulshrestha U C, Rao T N, Azhaguvel S, et al. Emissions and accumulation of metals in the atmosphere due to crackers and sparkles during Diwali festival in India [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(27):4421-4425.
- [7] 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估 [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.
- [8] 谢瑞加,侯红霞,陈永山.烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物 PM_{2.5} 成分图谱 [J]. 环境科学, 2018,39(4):1484-1491.
Xie R J, Hou H X, Chen Y S, et al. Analysis of the Composition of atmospheric fine particles (PM_{2.5}) produced by burning fireworks [J]. Environmental Science, 2018,39(4):1484-1491.
- [9] Wang Y, Zhuang G S, Xu C, et al. The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2007,41(2):417-431.
- [10] 杨雪,张祥志,汤莉莉,等.烟花禁燃对南京市春节期间 PM_{2.5} 及其组分的影响研究 [J]. 环境科学与管理, 2017,42(11):131-134.
Yang X, Zhang R Z, Tang L L, et al. Effects of fireworks banning on PM_{2.5} and its components during spring festival in Nanjing city [J]. Environmental Science and Management, 2017,42(11):131-134.
- [11] 张恒,周自强,赵海燕,等.青奥会前后南京 PM_{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估 [J]. 环境科学, 2016,37(1):28-34.
Zhang H, Zhou Z Q, Zhao H Y, et al. Pollution level and health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Nanjing before and after the Youth Olympic Games [J]. Environmental Science, 2016, 37(1):28-34.
- [12] 郑仙珏,王梅,陶士康,等.2016 年某重大活动期间杭州市 PM_{2.5} 组分及来源变化研究 [J]. 环境污染与防治, 2017,39(9):936-941.
Zheng X Y, Wang M, Tao S K, et al. Chemical and source characteristics variation of PM_{2.5} in Hangzhou City during an important event in 2016 [J]. Environmental Pollution and Control, 2017,39(9):936-941.
- [13] 张晓茹,孔少飞,银燕,等.亚青会期间南京大气 PM_{2.5} 中重金属来源及风险 [J]. 中国环境科学, 2016,36(1):1-11.
Zhang X R, Kong S F, Yin Y, et al. Sources and risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} during Youth Asian Game period in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2016,36(1):1-11.
- [14] 王琼,董小艳,杨璐璐,等.基于北京市大气 PM_{2.5} 中 9 种元素的环境健康风险评估 [J]. 环境卫生学杂志, 2018,8(3):197-202.
Wang Q, Dong X Y, Yan L L, et al. Environment health risk assessment on 9 elements in PM_{2.5} in Beijing [J]. Journal of Environmental Hygiene Jun, 2018,8(3):197-202.
- [15] Benmerad M, Slama R, Botturi K, et al. Chronic effects of air pollution on lung function after lung transplantation in the Systems prediction of Chronic Lung Allograft Dysfunction (Sys-CLAD) study [J]. European Respiratory Journal, 2017,49(1):160-206.
- [16] 陈培飞,张嘉琪,毕晓辉,等.天津市环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中典型金属污染特征与来源研究 [J]. 南开大学学报(自然科学版), 2013, 46(6):1-6.
Chen P F, Zhang J Q, Bi X H, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in PM₁₀ and PM_{2.5} in Tianjin City [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2013,46(6):1-6.
- [17] GBD 2015 Risk Factors Collaborators. Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioral, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990~2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015 [J]. Lancet, 2016,388(10053):1659-1724.
- [18] 刘建伟,晁思宏,陈艳姣,等.北京市不同年龄人群 PM_{2.5} 载带重金属

- 的健康风险 [J]. 中国环境科学, 2018,38(4):1540-1549.
- Liu J W, Chao S H, Chen Y J, et al. Health risk of $PM_{2.5}$ -bound heavy metals for different age population in Beijing, China [J]. China Environmental Science, 2018,38(4):1540-1549.
- [19] 陆喜红,吴丽娟,任 兰,等.南京市 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征分析及健康风险评价 [J]. 四川环境, 2016,35(6):115-119.
- Lu X H, Wu L J, Ren L, et al. Pollution characteristics analysis and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ in Nanjing [J]. Sichuan Environment, 2016,35(6):115-119.
- [20] 王永晓,曹红英,邓雅佳,等.大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价 [J]. 环境科学, 2017,38(9):3575-3584.
- Wang Y X, Cao H Y, Deng Y J, et al. Distribution and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matter and dust [J]. Environmental Science, 2017,38(9):3575-3584.
- [21] 郭翌霞,耿 红,张晋宏,等.山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析 [J]. 环境科学, 2018,39(3):1004-1012.
- Guo Z X, Geng H, Zhang J H, et al. Ecological and health risks of trace heavy metals in atmospheric $PM_{2.5}$ collected in Wuxiang Town, Shanxi Province [J]. Environmental Science, 2018,39(3):1004-1012.
- [22] 李丽娟,温彦平,彭 林,等.太原市采暖季 $PM_{2.5}$ 中元素特征及重金属健康风险评价 [J]. 环境科学, 2014,35(12):4431-4438.
- Li L J, Wen Y P, Peng L, et al. Characteristic of elements in $PM_{2.5}$ and health risk assessment of heavy metals during heating season in Taiyuan [J]. Environmental Science, 2014,35(12):4431-4438.
- [23] 张海龙,李祥平,齐剑英,等.广东某垃圾焚烧炉周边空气颗粒物中金属浓度特征及源解析研究 [J]. 环境化学, 2015,34(6):1109-1115.
- Zhang H L, Li X P, Qi J Y, et al. Characterization of air borne particulate metals in the surroundings of a municipal solid waste incinerator (MSWI) in Guangdong [J]. Environmental Chemistry, 2015,34(6):1109-1115.
- [24] 张红芳,王伟平,范 锴.宝鸡市区 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中 5 种重金属元素的大气污染特征研究 [J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2015, 35(2):70-76.
- Zhang H F, Wang W P, Fan K, et al. Research on pollution characteristics of 5 kinds of heavy metals in PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Baoji city [J]. Journal of Baoji University of Arts and Sciences(Natural Science), 2015,35(2):70-76.
- [25] 朱 颖.武汉市南湖大道南侧 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及其重金属污染特征 [D]. 武汉:华中农业大学, 2015.
- Zhu Y. PM_{10} , $PM_{2.5}$ and associated heavy metals at south curbside site of Nanhu Road in Wuhan, China [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015.
- [26] 方宏达,陈锦芳,段金明,等.厦门市郊区 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中重金属的形态特征及生物可利用性研究 [J]. 生态环境学报, 2015,24(11):1872-1877.
- Fan H D, Chen J F, Duan J M, et al. Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metal Elements in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the Suburbs of Xiamen [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(11):1872-1877.
- [27] 张亮林,潘竟虎.中国 $PM_{2.5}$ 人口暴露风险时空格局 [J]. 中国环境科学, 2020,40(1):1-12.
- Zhang L, Pan J H. Spatial-temporal pattern of population exposure risk to $PM_{2.5}$ in China [J]. China Environmental Science, 2020,40(1): 1-12.
- [28] 赵晓亮,孙 杰,李俊华,等.阜新城区降尘重金属污染及其健康风险评价 [J]. 环境科学研究, 2017,30(9):1346-1354.
- Zhao X L, Sun J, Li J H, et al. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals in atmospheric deposition in Fuxin City [J]. Research of Environmental Sciences, 2017,30(9):1346-1354.
- [29] 赵晓亮,孙 杰,冯银厂,等.阜新市 MODIS AOD 与大气 $PM_{2.5}$ 浓度相关性研究 [J]. 地球与环境, 2017,45(3):283-288.
- Zhao X L, Sun J, Feng Y C, et al. A Study on Concentration Correlation between MODIS AOD and $PM_{2.5}$ in Fuxin City, China [J]. Earth and Environment, 2017,45(3):283-288.
- [30] HJ656-2013 环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范 [S].
- HJ656-2013 Technical specifications for gravimetric measurement methods for $PM_{2.5}$ in ambient air [S].
- [31] GB3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- GB3095-2012 Ambient air quality standards [S].
- [32] 马 妍,姬亚芹,国纪良,等.盘锦市秋季 $PM_{2.5}$ 水溶性离子特征及来源分析 [J]. 环境科学学报, 2020,40(2):401-407.
- Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in $PM_{2.5}$ During Winter in Panjin [J]. Environmental Sciences, 2020, 40(2):401-407.
- [33] 郑翔翔,洪正昉,陈 浩,等. $PM_{2.5}$ 手工标准方法与自动监测法比对分析 [J]. 环境污染与防治, 2015,37(7):77-81.
- Zheng X X, Hong Z F, Chen H, et al. Intercomparison of $PM_{2.5}$ concentration measured by gravimetric measurement method and automated monitoring method [J]. Environmental Pollution and Control, 2015,37(7):77-81.
- [34] 窦筱艳,王 静,赵雪艳,等.西宁冬季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 手工与自动监测现状研究 [J]. 中国环境监测, 2018,34(5):44-49.
- Dou X Y, Wang J, Zhao X J, et al. Comparative study of manual and automatic monitoring of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Xining during the winter Time [J]. Environmental Monitoring in China, 2018,34(5):44-49.
- [35] 汤 育.阜新市海州露天矿区开采对空气质量的影响 [J]. 气象与环境学报, 2008,24(1):32-35.
- Tang Y. Effects of open cutting on air quality in Haizhou open pit coal mine of Fuxin, Liaoning province [J]. Journal of Meteorology and Environment, 2008,24(1):32-35.
- [36] 朱红霞,陈 文,冯 涛,等.冬季西伯利亚高压的主要年际变化模式及其对东亚气温的影响 [J]. 高原气象, 2019,38(4):685-692.
- Zhu H X, Chen W, Feng T, et al. Interannual variations of Siberian high during boreal winter and its influence on east asian temperature [J]. Plateau Meteorology, 2019,38(4):685-692.
- [37] 李艳红,赵彩萍,荆肖军,等.太原地区灰霾天气特征及影响因子分析 [J]. 气候与环境研究, 2014,19(2):200-208.
- Li Y H, Zhao C P, Jin X J, et al. Characteristics of Dust Haze in Taiyuan and Its Causative Factors [J]. Climatic and Environmental Research, 2014,19(2):200-208.
- [38] Wang Y, Zhang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(21):3771-3784.
- [39] Zhang Q, Shen Z X, Cao J J, et al. Variations in $PM_{2.5}$, TSP, BC, and trace gases (NO_2 , SO_2 , and O_3) between haze and non-haze episodes

- in winter over Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015,112: 64-71.
- [40] Qiao B Q, Chen Y, Tian M, et al. Characterization of water soluble inorganic ions and their evolution processes during PM_{2.5} pollution episodes in a small city in southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,650:2605-2613.
- [41] 许艳玲,薛文博,雷宇.气象和排放变化对 PM_{2.5} 污染的定量影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(11):4546-4551.
- Xu Y L, Xue W B, Lei Y. Impact of meteorological conditions and emission change on PM_{2.5} pollution in China [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(11):4546-4551.
- [42] Han X, Liu Y Q, Gao H, et al. Forecasting PM_{2.5} induced male lung cancer morbidity in China using satellite retrieved PM_{2.5} and spatial analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,607-608:1009-1017.
- [43] 王宗爽,武婷,段小丽,等.环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究 [J]. *环境科学研究*, 2009,22(10):1171-1175.
- Wang Z S, Wu T, Duan X L, et al. Research on inhalation rate exposure factors of chinese residents in environmental health risk assessment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009,22(10): 1171-1175.
- [44] Tian H Z, Wang Y, Xue Z G, et al. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(23):11905-11919.
- [45] 焦姣,姬亚芹,白志鹏,等.重庆市颗粒物中元素分布特征及来源分析 [J]. *环境污染与防治*, 2014,36(3):60-66.
- Jiao J, Ji Y Q, Bai Z P, et al. Element distribution characteristics and source apportionment of atmospheric particles in Chongqing [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014,36(3):60-66.
- [46] Zhang W J, Sun Y L, Zhuang G S, et al. Characteristics and seasonal variations of PM_{2.5}, PM₁₀, and TSP aerosol in Beijing [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2006,19:461-468.
- [47] Kyllnen K, Karlsson V, Ruoho-Airola T. Trace element deposition and trends during a ten years period in Finland [J]. *Science of the Total Environment*, 2009,407(7):2260-2269.
- [48] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.
- China environmental monitoring centre. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [49] 杨卫芬,银燕,魏玉香,等.霾天气下南京 PM_{2.5} 中金属元素污染特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(1):12-17.
- Yang W F, Yin Y, Wei Y X, et al. Characteristics and sources of metal elements in PM_{2.5} during hazy days in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2010,30(1):12-17.
- [50] Taiwo A M, Harrison R M, Shi Z. A review of receptor modeling of industrially emitted particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,97:109-120.
- [51] 张祥雨,梁冰,姜立国.煤矸石中重金属元素释放的动态淋溶规律 [J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2009,28(S1):199-201.
- Zhang X Y, Liang B, Jiang L G. Characteristic analysis of energy saving and relevant evaluation incidences of ground source heat pump system [J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2009,28(S1):199-201.
- [52] 王伟,张静,姬亚芹,等.鞍山市夏季 PM_{2.5} 中元素污染特征与来源初探 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2015,48(1):34-39.
- Wang W, Zhang J, Ji Y Q, et al. The preliminary exploration of pollution characteristics and source of elements in PM_{2.5} during Summer in Anshan city [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (Natural Science Edition)*, 2015,48(1):34-39.
- [53] Guo G H, Lei M, Chen T B, et al. Effect of road traffic on heavy metals in road dusts and roadside soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008,28(10):1937-1945.
- [54] 孙如峰,韩斌,白志鹏,等.天津儿童冬季 PM_{2.5} 室内暴露与个体暴露特征及来源 [J]. *环境科学研究*, 2014,27(11):1227-1235.
- SUN R F, Han B, Bai Z P, et al. Characteristics and sources of elements of PM_{2.5} for indoor and personal exposure of children during winter in Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(11):1227-1235.
- [55] Xu L L, Yu Y K, Yu J S, et al. Spatial distribution and sources identification of elements in PM_{2.5} among the coastal city group in the Western Taiwan Strait region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,442:77-85.
- [56] Urbancok D, Payne A J R, Webster R D. Regional transport,source apportionment and health impact of PM₁₀ bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Singapore's atmosphere [J]. *Environmental Pollution*, 2017,299:984-993.
- [57] 韩秀秀.南京地区大气 PM_{2.5} 及其组分分布特征与来源解析 [D]. 南京:南京师范大学, 2018.
- Han X X. Distribution characteristics and sources of atmospheric PM_{2.5} and its components in Nanjing [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2018.
- [58] Tian H Z, Wang Y, Xue Z, et al. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(23):11905-11919.
- [59] Mokhtara M M, Taiba R M, Hassima M H, et al. Understanding selected trace elements behavior in a coal-fired power plant in Malaysia for assessment of abatement technologies [J]. *Air Waste Manage*, 2014,64(8):867-878.
- [60] Schneidmesser E, Stone E A, Quraishi T A, et al. Toxic metals in the atmosphere in Lahore, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*, 2010,408(7):1640-1648.
- [61] Lu X, Wang L, Li L Y, et al. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,173(1):744-749.
- [62] 张梦.成都市东区大气颗粒物源解析 [D]. 成都:成都理工大学, 2017.
- Zhang M. Source apportionment of atmospheric particulates in the eastern area of Chengdu city [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.
- [63] 洪理靖.哈尔滨市大气细颗粒物污染特征及源解析 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
- Hong L J. Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric fine particles in Harbin [D]. Harbin: Harbin Institute of

- Technology, 2016.
- [64] Munir H, Shah N, Shaheen, et al. Statistical analysis of atmospheric trace metals and particulate fractions in Islamabad [J]. Pakistan, 2007, 147(3):759-767.
- [65] Sergio R, Emilio C, Yenny G, et al. Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, $PM_{1.0}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ concentrations in a coastal city [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(28):6523-6534.
- [66] Lin C, Chen S, Huang K, et al. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road [J]. Environ. Sci. Tech., 2005, 39(21):8113-8122.
- [67] 林俊, 刘卫, 李燕, 等. 上海市郊区大气细颗粒和超细颗粒物中元素粒径分布研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(4):982-987.
- Lin J, Liu W, Li Y, et al. Elemental Size Distribution of Airborne Fine and Ultrafine Particulate Matters in the Suburb of Shanghai, China [J]. Environmental Sciences, 2009, 30(4):982-987.
- [68] 张雅萍, 杨帆, 汪明明, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术研究上海大气重金属 (Zn, Cu) 污染 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 2010, 49(1): 51-59.
- Zhang Y P, Yang F, Wang M M, Single particle mass spectrometry of zinc and copper-containing aerosols in Shanghai [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2010, 49(1):51-59.

致谢: 感谢南开大学环境科学与工程学院张伟、张蕾等硕士研究生在样品测试、数据分析中付出的辛苦工作。

作者简介: 赵晓亮(1981-), 男, 安徽淮北人, 博士, 主要从事大气污染控制等方面研究。