

沈阳市大气中PM_{2.5}来源解析研究

吴丹¹, 张立平¹, 夏广峰², 于宁³, 刘强¹, 侯伟^{1*}

(1. 辽宁大学环境学院,辽宁 沈阳 110036; 2. 辽宁省环境科学研究院,辽宁 沈阳 110031;
3. 辽宁省环境监测实验中心,辽宁 沈阳 110161)

摘要:通过2015年在沈阳市采集PM_{2.5}样品及源类样品,分析样品的质量浓度和化学组成,用化学质量平衡(CMB)模型对该市PM_{2.5}来源进行解析。结果表明:沈阳市大气中PM_{2.5}浓度时空变化特征明显;各主要源类对沈阳市PM_{2.5}的分担率依次为煤烟尘(28.03%)、二次无机离子(22.63%)、机动车尾气尘(17.27%)、城市扬尘(13.28%)、建筑尘(5.94%)、土壤风沙尘(5.82%)、道路尘(3.04%)、生物质燃烧尘(2.74%)和冶金尘(1.25%)。燃煤和机动车的有效控制既能降低本类源的贡献,也能降低二次无机离子,体现了多源类综合治理原则。

关键词:PM_{2.5}; 源解析; 化学质量平衡模型; 大气污染; 沈阳

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)01-0018-05

Study on Source Apportionment of PM_{2.5} in Ambient Air of Shenyang

WU Dan¹, ZHANG Li-ping¹, XIA Guang-feng², YU Ning³, LIU Qiang¹, HOU Wei^{1*}

(1. School of Environment, Liaoning University, Shenyang, Liaoning 110036, China;
2. Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang, Liaoning 110031, China;
3. Environmental Monitoring Experiment Center of Liaoning Province, Shenyang, Liaoning 110161, China)

Abstract: The mass concentration and the chemical composition of PM_{2.5} and its source samples collected in Shenyang in 2015 were analyzed, the source apportionment of PM_{2.5} was researched by chemical mass balance (CMB) model. The results showed that the temporal and spatial variation were obvious. The share ratios of the major sources were coal combustion (28.03%), secondary inorganic ions (22.63%), motor vehicle exhaust (17.27%), urban fugitive dust (13.28%), construction dust (5.94%), soil dust (5.82%), traffic dust (3.04%), biomass combustion dust (2.74%) and smelting dust (1.25%), in turn. The effective control of coal combustion and motor vehicles could both reduce the contribution of these sources and secondary inorganic ions. This reflected the principle of multi-source comprehensive management.

Key words: PM_{2.5}; Source apportionment; Chemical mass balance model; Air pollution; Shenyang

近年来,由PM_{2.5}引起的区域性大气污染事件频繁发生,引起了人们的广泛关注,定量识别PM_{2.5}污染来源是对其开展污染防治的基础和前提^[1-5]。沈阳是东北三省的重要工业城市和经济中心,大气污染问题比较突出。目前对沈阳市PM_{2.5}的研究多集中在浓度变化、成因分析,以及组分特征方面,如刘闽^[6]利用污染物浓度与气象观测数据,结合后向轨迹模式,对沈阳2015年冬季一次较长时间的重污染天气开展成因机制的分析;张显等^[7]研究了沈阳市采暖期与非采暖期PM_{2.5}的水溶性离子、碳组

分及元素组分,而应用受体模型对PM_{2.5}来源及贡献率开展研究未见报道。现于2015年在沈阳市采集PM_{2.5}及其源样品,应用化学质量平衡(Chemical Mass Balance,CMB)受体模型对PM_{2.5}来源作解析,

收稿日期:2018-11-10; 修订日期:2019-11-22

基金项目:辽宁省生态环境厅“辽宁省中部城市群雾霾分析及对策研究(一期)”基金资助项目(LNZC20150300876)

作者简介:吴丹(1979—),女,辽宁抚顺人,副教授,博士研究生,主要研究方向为大气污染控制技术。

*通信作者:侯伟 E-mail: hwaustin@163.com

得出各主要污染源贡献值和分担率,为该市大气颗粒物污染防治工作提供科学依据和数据支撑。

1 实验与方法

1.1 PM_{2.5}样品采集

根据沈阳市污染源排放及功能区分布情况,选取建筑大学、小河沿、大使馆、环科院、环保园、张士6个具有代表性的监测点作为PM_{2.5}样品采集点,见图1。分别于2015年1月15日—2月4日、3月14日—25日、7月29日—8月31日采集PM_{2.5}样品,每天连续采样22 h。使用武汉天虹公司生产的90TH-150型采样仪,采样流量为100 L/min,用聚丙烯纤维滤膜和石英纤维滤膜同时采集样品。其中,1—3月和7—8月分别代表采暖季和非采暖季。

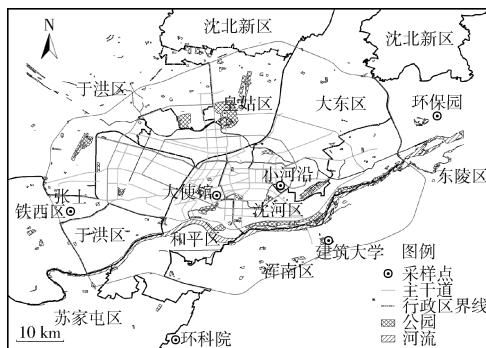


图1 沈阳市PM_{2.5}采样点分布

Fig. 1 Distribution of PM_{2.5} sampling sites in Shenyang

1.2 源样品采集

基于沈阳市污染源排放清单,该市大气颗粒物主要排放源为土壤风沙尘、城市扬尘、道路尘、机动车尾气尘、煤烟尘、建筑尘、冶金尘、生物质燃烧及二次无机离子^[6-7]。二次无机离子的成分谱分别由纯硫酸盐和硝酸盐代替,机动车尾气尘的成分谱参考美国EPA的源成分谱数据库(SPECIATE 43)。源样品采集情况如下:①土壤风沙尘,在沈阳航空航天大学、环科院、蒲河生态长廊等地布设6个采样区域,每个区域设置三四个采样点,用梅花形布点法取样。采样前先用干净的铁铲挖开地表土20 cm以下,再用木铲收集土样装入聚四氟乙烯塑料袋中,共采集23个样品。②城市扬尘,以图1中PM_{2.5}采样点为中心,周围500 m内为采样区域,将建筑物(3楼以上)不同高度的窗台或平台处积累较长时间的灰尘用毛刷刷入袋内,共采集9个

样品。③道路尘,在市府大路、黄河大街、崇山路等市区主要交通路段布设采样点,采样时道路尘不与路旁的土壤尘混合,在100 m的路段内分中间和两端3个样点分别取样,共采集19个样品。④煤烟尘,选择沈阳热电公司、沈阳石蜡化工有限公司等典型的燃煤锅炉、工业锅炉和电厂锅炉,采集除尘器、烟道内壁与底部的灰,共采集24个样品。⑤建筑尘,一般指水泥尘和施工尘,选择运东水泥管厂和龙之梦附近的施工工地采样,共采集11个样品。⑥生物质燃烧尘,选择秸秆和小麦,应用实验室模拟燃烧的方法,通过滤膜采集样品,共采集24个样品。⑦冶金(钢铁)尘,选择沈阳钢铁厂等采集高炉炼铁车间外地面上的积尘,共采集9个样品。

粉末源样品在实验室自然晾干,过150目(100 μm)尼龙筛,使用颗粒物再悬浮采样器,经过粒径切割,分离出2.5 μm以下的源样品。

1.3 样品成分分析

对采集的PM_{2.5}样品和源样品分别进行无机元素、水溶性离子及碳组分等化学组分分析。使用美国Agilent公司7700x型电感耦合等离子体质谱仪分析K、Na、Ca、Mg、Zn、Fe、Al、Ti、Ni、Pb、Mn、Cu、Cr、Cd、Hg、As、Co、Si、V 19种无机元素;使用日本岛津公司的LC-20AD型离子色谱仪对样品中的K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻定量分析;使用美国沙漠研究所DRI 2001A型碳分析仪对颗粒物中元素碳(EC)、有机碳(OC)组分分析。分析方法见参考文献[8-15],分析仪器均用标准物质校准。各检测物质加标回收率为80%~120%,达到质量控制要求。同时,每批样品随机抽取10%做平行样分析,以保证分析结果的稳定。

1.4 CMB模型介绍

CMB模型原理是在源和环境之间建立质量平衡关系,环境样品测量的化学组分浓度是每一源类贡献浓度值的线性加和^[16-18]。该模型使用的前提是CMB拟合质量达到拟合优度的要求,即拟合相关系数>0.95。数学模型如下:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \times S_j \quad i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J \quad (1)$$

式中:C_i为受体大气颗粒物中化学组分i的质量浓度,μg/m³;F_{ij}为第j类源的颗粒物中化学组分i的质量分数,%;S_j为第j类源贡献的质量浓度,μg/m³。

当j≤i时,把C_i和F_{ij}代入上式,通过一定的数

学方法解出此线性方程组,得到各个排放源对该受体的贡献值 S_j 和相应的贡献率 β_j 。其中,

$$\beta_j = S_j / \left(\sum_{j=1}^J S_j \right) \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}质量浓度时空变化特征

监测期间,沈阳市 PM_{2.5} 平均质量浓度为 78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 采暖季和非采暖季平均值分别为 117 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。建筑大学、小河沿、大使馆、环科院、环保园、张士 6 个采样点采暖季和非采暖的 PM_{2.5} 平均值分别为 121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 37.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、108 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 39.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 42.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 38.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、89.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、142 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 41.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。采暖季和非采暖季 PM_{2.5} 值均超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 的年平均二级标准限值 (35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 非采暖季 PM_{2.5} 值远低于采暖季。这主要是由于北方进入采暖季后燃煤量增加,造成 PM_{2.5} 浓度升高;同时,受气象条件影响,夏季温度较高,降雨量较大,在一定程度上降低了 PM_{2.5} 浓度,而冬季稳定性层结和逆温现象出现概率较高,容易导致大气颗粒物累积,不利于大气污染物的扩散;另外,冬季土壤植被覆盖面积较少,地面扬尘等更容易进入空气中。

张士采样点位于铁西区,PM_{2.5} 浓度最高,这是由于该区是老工业区,火电、钢铁、化工、机械制造等企业坐落于此,这些企业排放的污染物对 PM_{2.5} 浓度有严重影响。建筑大学、大使馆、环科院和小河沿采样点分别位于浑南区、和平区、皇姑区和大东区,属于居民区和商业圈,PM_{2.5} 浓度相对较低。环保园采样点位于东陵区,PM_{2.5} 浓度最低。

2.2 源成分谱特征分析

颗粒物源类的化学成分谱是 CMB 模型的主要输入参数。源成分谱的特征元素也叫做标识元素,其在某源类中的含量是其他源类中含量的数倍,化学性质稳定且标准偏差较小,在迁移扩散过程中不易发生化学变化^[5]。沈阳市 PM_{2.5} 源成分谱见图 2 (a)–(j)。由图 2 可见,土壤风沙尘、道路尘和城市扬尘成分谱图较为相似,均以 Si、Ca、Fe、Al 等地壳元素为主,Si 元素含量最高;煤烟尘中以 TC/OC、地壳元素和 SO₄²⁻ 为主,且 TC 含量最高;Ca 为建筑尘的标识元素;冶金尘中 Fe 的质量分数最高,可以作为其标识元素;机动车尾气尘和生物质燃烧

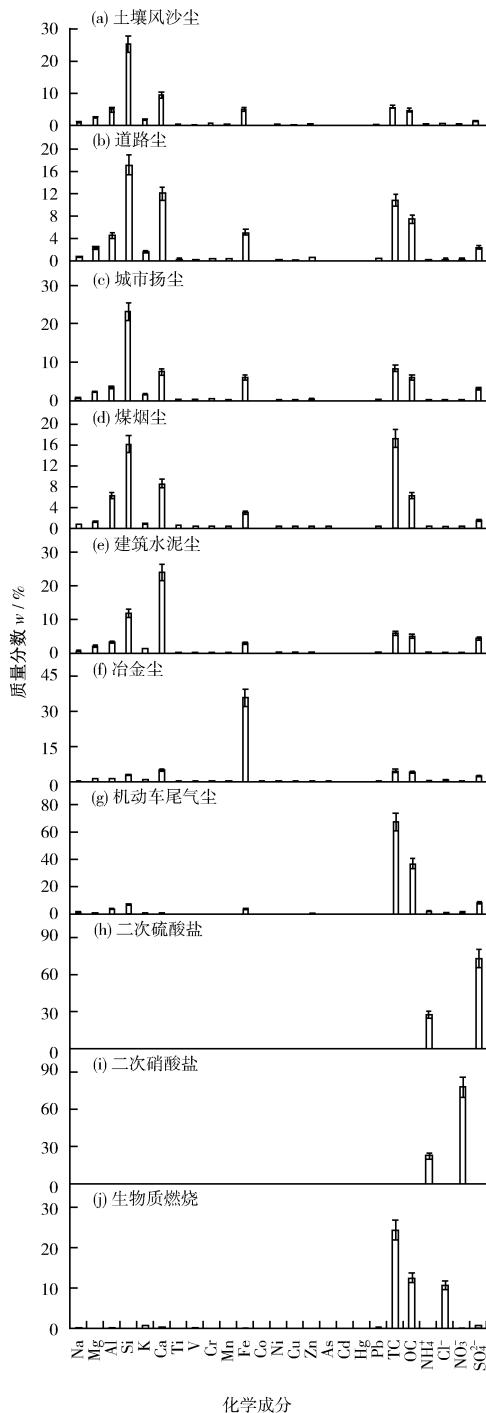


图 2 沈阳市 PM_{2.5} 源成分谱

Fig. 2 Components of PM_{2.5} source in Shenyang

源谱均以 TC 和 OC 为主,而生物质燃烧源中 Cl⁻ 含量较高。对于二次无机离子(硫酸盐/硝酸盐)源谱,分别用硫酸铵和硝酸铵的成分来代替。

2.3 PM_{2.5} 化学组成特征分析

表 1 为 PM_{2.5} 主要化学组分质量浓度及其占比。由表 1 可知,采暖季、非采暖季 PM_{2.5} 主要化学

表1 PM_{2.5}主要化学组分质量浓度及其占比
Table 1 Mass concentration and proportion of the chemical components of PM_{2.5}

化学组分	监测期间		采暖季		非采暖季	
	质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	占比/%	质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	占比/%	质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	占比/%
无机元素	11.88	15.2	18.72	16	7.80	20
OC	24.77	31.8	38.61	33	9.36	24
EC	6.32	8.1	8.19	7	4.68	12
SO ₄ ²⁻	16.53	21.2	19.89	17	8.58	22
NO ₃ ⁻	10.74	13.8	14.04	12	3.51	9
NH ₄ ⁺	5.39	6.9	10.53	9	3.12	8
其他离子	2.37	3.0	7.02	6	1.95	5

组分占比从高到低分别为 OC > SO₄²⁻ > 无机元素 > NO₃⁻ > NH₄⁺ > EC > 其他离子和 OC > SO₄²⁻ > 无机元素 > EC > NO₃⁻ > NH₄⁺ > 其他离子。碳组分在 PM_{2.5} 中含量最大, 采暖季、非采暖季 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 占比分别为 33% 和 7%、24% 和 12%, OC 质量浓度在采暖季和非采暖季均高于 EC, 且采暖季最高, 与秦思达等^[19]对本溪市细颗粒物数值模拟研究的结果一致。这主要与采暖季燃煤量增加及生产活动有关。有研究表明, 当 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}) > 2$ 时, 大气中有二次气溶胶生成^[8]。沈阳市 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}) = 3.92$, 说明大气中有二次污染现象存在。

水溶性离子 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 是 PM_{2.5} 中仅次于含碳气溶胶的化学成分。这些水溶性离子主要是由大气中 SO₂、NO_x 和 NH₃ 经光化学反应二次转化而来^[20], 容易被细粒子吸附, 也说明监测期间二次粒子污染严重。SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 质量浓度均值较高, 表明大气颗粒物受煤烟尘和机动车尾气尘影响较大。通常用 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 来判断机动车尾气排放和燃煤排放对大气污染物的贡献比例。

沈阳市 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 0.65$, 说明燃煤排放的污染物贡献较大。

2.4 PM_{2.5} 来源解析结果

将土壤风沙尘、道路尘、城市扬尘、机动车尾气尘、煤烟尘、建筑尘、冶金尘、二次硫酸盐、二次硝酸盐、生物质燃烧尘的源成分谱和受体化学组分特征等相关数据代入 CMB 模型进行模拟计算, 得到沈阳市各源类对 PM_{2.5} 的贡献值和分担率, 见表 2。模型模拟结果诊断指标的数值范围分别为: 残差平方和 (χ^2) 在 0.46 ~ 2.02 之间, 回归系数 (R^2) 在 0.80 ~ 0.93 之间, 总拟合质量分数在 85.7% ~ 98.1% 之间, 均在合理的区间范围内^[6], 故拟合结果达到拟合优度指标的要求。

由表 2 可知, 煤烟尘、机动车尾气尘和城市扬尘对 PM_{2.5} 的贡献值分别为 21.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 10.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 其是主要贡献源。煤烟尘为第一大来源, 分担率为 28.03%, 这是由于沈阳市作为北方重工业城市, 其燃煤量较大, 造成煤烟尘贡献较高。二次无机离子硫酸盐和硝酸盐的贡献值分

表2 沈阳市各源类对PM_{2.5}的贡献值和分担率
Table 2 Contribution value and share ratio of various PM_{2.5} sources in Shenyang

污染源类	监测期间		采暖季		非采暖季	
	贡献值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	分担率/%	贡献值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	分担率/%	贡献值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	分担率/%
煤烟尘	21.86	28.03	40.59	34.69	7.13	18.28
机动车尾气尘	13.47	17.27	18.56	15.86	7.28	18.67
城市扬尘	10.36	13.28	12.86	10.99	6.43	16.49
二次硫酸盐	10.13	12.99	14.00	11.97	5.95	15.26
二次硝酸盐	7.52	9.64	12.34	10.55	2.72	6.97
道路尘	2.37	3.04	2.91	2.49	1.57	4.03
建筑尘	4.63	5.94	6.29	5.38	2.91	7.46
土壤风沙尘	4.54	5.82	5.09	4.35	2.81	7.20
生物质燃烧尘	2.14	2.74	3.70	3.16	1.00	2.56
冶金尘	0.98	1.25	0.66	0.56	1.20	3.08

别为10.13 μg/m³和7.52 μg/m³,其分担率为22.63%;沈阳机动车保有量逐年增加,机动车尾气贡献不容小视,其贡献率为17.27%。城市扬尘主要由建筑工地开挖、道路运输、裸地产生,分担率为13.28%,而其他源类贡献率相对较低。

采暖季、非采暖季各污染源的贡献值和分担率存在明显差异。煤烟尘在采暖季对PM_{2.5}的分担率最大,达到34.69%,在非采暖季仅为18.28%,这与沈阳市每年长达5个月的采暖季有关。供暖锅炉的运行使得采暖季燃煤量远高于非采暖季,故导致采暖季煤烟尘对环境污染的贡献较为明显。

二次无机离子硫酸盐和硝酸盐在采暖季的分担率分别为11.97%和10.55%,二者之和达到了22.52%,在非采暖季二者之和也高达22.23%。说明SO₂、NO_x等二次转化产生的颗粒物对沈阳大气环境污染严重。

在非采暖季,机动车尾气尘是沈阳市PM_{2.5}的主要来源,分担率为18.67%;其次是煤烟尘,分担率为18.28%。城市扬尘对沈阳市PM_{2.5}的贡献也较大,而其他污染源的贡献相对较小。

3 结论

(1)监测期间沈阳市PM_{2.5}质量浓度均值为78 μg/m³,采暖季远高于非采暖季,且均超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)二级标准限值。

(2)水溶性离子在PM_{2.5}中占比最大,SO₄²⁻、NO₃⁻与NH₄⁺三者之和达到41.9%;其次为碳组分,OC与EC占比之和为39.9%,监测期间ρ(OC)与ρ(EC)比值为3.92,二次有机气溶胶污染较重;而无机元素在PM_{2.5}中的占比较低。

(3)2015年沈阳市采暖季PM_{2.5}各主要源类(分担率)依次为煤烟尘(34.69%)、二次无机离子(22.52%)、机动车尾气尘(15.86%)和城市扬尘(10.99%)。非采暖季各主要源类依次为二次无机离子(22.23%)、机动车尾气尘(18.67%)、煤烟尘(18.28%)和城市扬尘(16.49%)。因此,减少燃煤量,综合治理工业废气和机动车尾气是防治沈阳市PM_{2.5}污染的有效措施。

[参考文献]

[1] 张婷婷,马文林,亓学奎,等.重量法与光散射法监测北京市PM_{2.5}的结果比对分析[J].环境监测管理与技术,2018,30(5):49~52.

- [2] 杜青,张予燕.ICP-MS法测定南京市环境空气PM_{2.5}中多种元素[J].环境监测管理与技术,2017,29(2):45~49.
- [3] ZHANG Q, QUAN J N, TIE X X, et al. Effects of meteorology and secondary particle formation on visibility during heavy haze events in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, 502: 578~584.
- [4] 杨佳美,戴启立,刘保双,等.关中地区背景点位环境空气PM_{2.5}来源解析与多模型结果对比[J].环境科学研究,2017,30(2):184~192.
- [5] 朱坦,冯银厂.大气颗粒物来源解析:原理、技术及应用[M].北京:科学出版社,2012:15~18.
- [6] 刘闽.沈阳市冬季重污染过程PM_{2.5}浓度变化及成因分析[J].中国环境监测,2018,34(1):47~53.
- [7] 张显,田莎莎,刘盈盈,等.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[J].环境科学,2019,40(3):1062~1070.
- [8] 宋娜,徐虹,毕晓辉,等.海口市PM_{2.5}和PM₁₀来源解析[J].环境科学研究,2015,28(10):1501~1509.
- [9] 陈璞珑,王体健,胡忻,等.南京市细颗粒物来源解析研究[J].南京大学学报(自然科学),2015,51(3):524~534.
- [10] 张彩艳,吴建会,张普,等.成都市冬季大气颗粒物组成特征及来源变化趋势[J].环境科学研究,2014,27(7):782~789.
- [11] 许海亚,郭婷,谢添,等.金华市城区冬季环境空气中PM_{2.5}来源解析[J].浙江师范大学学报(自然科学版),2016,39(2):227~233.
- [12] WU L, FENG Y C, WU J H, et al. Secondary organic carbon quantification and source apportionment of PM₁₀ in Kaifeng, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(10):1353~1362.
- [13] 吴琳,冯银厂,叶文媛,等.大气颗粒物中碳组分测定结果比较:元素分析和热光反射方法[J].环境科学研究,2010,23(12):1481~1487.
- [14] HAN B, BI X H, XUE Y H, et al. Source apportionment of ambient PM₁₀ in urban areas of Wuxi, China [J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering in China, 2011, 5(4):552~563.
- [15] SAMARA C, KOUIMTZIS T, TSITOURIDOU R, et al. Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ in an industrialized urban area of Northern Greece [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(1):41~54.
- [16] 包贞,冯银厂,焦荔,等.杭州市大气PM_{2.5}和PM₁₀污染特征及来源解析[J].中国环境监测,2010,26(2):44~48.
- [17] 张保生,张婉婷.包头市环境空气中PM_{2.5}源解析研究[J].环境工程,2014,32(4):71~74,152.
- [18] 冯银厂,吴建会,朱坦,等.济南市环境空气中TSP和PM₁₀来源解析研究[J].环境科学研究,2004,17(2):1~5.
- [19] 秦思达,惠秀娟,夏广锋,等.基于Model-3/CMAQ模式的本溪市大气细颗粒物数值模拟[J].环境科学研究,2018,31(1):53~60.
- [20] 杨周,李晓东,于静,等.成都市冬季不同粒径大气颗粒物水溶性无机离子的变化特征[J].生态学杂志,2013,32(3):682~688.