

# List of Atmospheric Pollutant Components and Seasonal Variation Characteristics of Atmospheric Pollutant Concentration in Shenyang City

Xun Yao, Junzhao Ma, Yucheng Mu, Ziyan Sun, Xueyu Bai, Haibo Li\*

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang Liaoning  
Email: 2623530113@qq.com, \*iamlhb@126.com

Received: Jul. 6<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jul. 29<sup>th</sup>, 2020; published: Aug. 5<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

In order to find out the characteristics of air pollutant composition and its seasonal variation rule in Shenyang city, a multi-point synchronous sampling analysis was carried out, aiming to establish a pollutant inventory in fine particulate matter, reveal the variation characteristics of pollutants in day and night and seasonal state, and provide a basis for the control of air pollution in Shenyang city. Atmospheric fine particulate matter samples were collected by filter membrane method, inorganic elements and water-soluble ions were detected by icp-ms and ion chromatography, volatile organic compounds (VOCs) samples were collected by constant flow sampler-suma tank method, and VOCs components and concentrations were analyzed by gas chromatography. The results show that: the inorganic elements in atmospheric fine particulate matter mainly included Na, Mg, Al, Si, K, Zn, Ca and Fe, and their concentrations were all  $> 1 \text{ g/m}^3$ . Water-soluble ions in fine atmospheric particles mainly include  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$ , among which  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  have the highest content and are the key factors causing haze. A total of 61 VOCs were detected, and the main groups were alkanes (37.7%), alkenes (14.8%), aromatic hydrocarbons (26.2%), halogenated hydrocarbons (19.7%) and alkynes (1.6%). In winter (November-to-March), the concentration of  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  is high, showing an increasing trend. In summer and autumn, the concentration is low and tends to be stable. The characteristic analysis of the variation of VOCs concentration in day and night shows that the peak of VOCs concentration is strongly correlated with human activities and traffic.

## Keywords

Air Pollutants in Shenyang, List of Components,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ , Volatile Organic Compounds (VOCs)

---

\*通讯作者。

# 沈阳市大气污染物组分清单及浓度的季态变化特征

姚 询, 马俊召, 穆玉成, 孙梓晏, 白雪钰, 李海波\*

东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳

Email: 2623530113@qq.com, \*iamlhb@126.com

收稿日期: 2020年7月6日; 录用日期: 2020年7月29日; 发布日期: 2020年8月5日

## 摘 要

为查明沈阳市大气污染物组分特征及其季节变化规律, 进行了多点同步采样分析, 旨在建立细颗粒物中污染物清单, 揭示污染物昼夜及季态变化特征, 为沈阳市大气污染治理提供依据。利用滤膜法采集大气细颗粒物样品, 通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-MS)和离子色谱法检测无机元素和水溶性离子, 利用恒定流量采样器-苏玛罐法采集挥发性有机物(VOCs)样品, 通过气相色谱法分析VOCs组分与浓度。结果表明: 大气细颗粒物中无机元素主要包括Na、Mg、Al、Si、K、Zn、Ca、Fe, 其浓度均  $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 总占比分别为98.69% ( $\text{PM}_{2.5}$ )、99.07% ( $\text{PM}_{10}$ ); 大气细颗粒物中水溶性离子主要包括 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ , 其中 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量最高, 是致霾关键因素; 共检测出61种VOCs, 主要组分为烷烃(37.7%)、烯烃(14.8%)、芳香烃(26.2%)、卤代烃(19.7%)和炔烃(1.6%)。冬季(11月~3月)  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$ 浓度较高, 呈增长态势, 夏秋季浓度较低且趋于稳定; VOCs昼夜浓度变化特征分析表明, VOCs浓度峰值与人类活动和交通的相关性较强。

## 关键词

沈阳市大气污染物, 组分清单,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ , 挥发性有机物(VOCs)

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国多数老工业城市均存在严重的大气污染问题, 多年来因结构性释/排放导致的大气污染物排放极为突出且异常严峻, 不但威胁人群健康[1] [2] [3], 还对投资环境、城市形象、旅游文化等造成不利的影响。2014年沈阳被列入全国十大空气质量最差城市, 2015年空气质量超标天数158天, 每年因空气质量问题导致大量企业停产, 经济损失和社会影响严重。

有效治理大气污染的首要工作是厘清大气污染物组分, 进而据此研发共性关键技术, 才能形成大气污染预警与风险精确化管控技术体系。目前, 国外对于大气污染物组分清单的研究技术相对成熟, 利用对污染源的排放系数的研究来建立污染物组分清单[4]-[9]; 美国设立了相应的机构——EIIIP (Emission Inventory Improvement Program)来推动大气污染物组分清单的研究工作。国内在污染物组分清单方面也开

展了研究,并且在多个城市建立了大气污染物组分清单。目前,国内区域组分清单工作相较国外仍比较落后,我国尚未有一套完整的大气污染物数据系统,部分地区缺乏相应的组分清单,不能满足环境监管部分利用组分清单数据帮助政府认识到污染物的时空变化特征以及制定区域大气污染控制方案的需求。迄今为止沈阳市尚未系统开展大气污染物组分研究,对典型污染物的季节性演变规律更是不甚清楚,因此无法建立有针对性的大气污染防治措施。

排放源清单是对污染物的排放量进行估算,对环境管理方面具有重要价值。近几年来,国外对于源清单的研究已形成明确的体系。我国源清单的研究相对滞后。王书肖[10]等通过研究估算了国内燃煤电厂 SO<sub>2</sub> 的排放量;吴焯[11]等采用修正的 MOBILE5 模式与 PART5 模式建立了澳门地区机动车排放清单;姚志良[12]等利用 IVE 模型,估算了北京市、深圳市、上海市机动车“非常规”污染物的排放清单;翟一然[13]等、曹国良[14]等、赵斌[15]等还有许多学者开展了大气污染源清单及污染物排放特征的研究,为控制我国区域性大气污染提供理论依据。目前,印度、日本、韩国等国家的许多城市都建立了大气污染源清单。但截止目前为止我国源清单尚不完整,研究地方大气污染源清单对管控大气污染风险有很大意义。

本研究以沈阳市为研究对象,综合考虑气候因子、地理因子与城市结构等因素的影响,利用多点同时采样方法,分析大气样品中可溶性成分、金属元素组分、有机组分、季节变化、昼夜变化等信息,从而建立大气细颗粒物金属元素、挥发性有机物(VOCs)的组份清单,阐明各组分的浓度变化特征,从而准确揭示致霾的关键因素,为沈阳市控制大气污染提供依据。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 颗粒物样品的采集方法

使用石英滤膜、玻璃纤维滤膜来收集颗粒物样品。采集样品时,采样器距地面 3~5 m,收集时间大于 20 h,暴雨、大风天气暂停采样。采样前对滤膜进行前处理,在马弗炉内 900℃ 高温加热 2~3 h,然后冷却至室温,恒温恒湿 24 h 后称重采样,采样后恒温恒湿 24 h 后称重。采集的样品放置于冷冻柜(-4℃)中保存。采样器型号: 崂应 2030 型中流量采样器。

注意事项: 使用滤膜之前需对其进行高温加热预处理;采样时需控制采样器高度和采样时间,要进行空白样品分析;采样时间一般大于 20 h;样品保存须在低温环境下,一般保存温度在-2~-6℃。

影响因素分析: 采样时环境的温度和湿度对采样结果有一定的影响,一般湿度过高会导致样品中含水量比较高而使得到的颗粒物样品浓度偏大。气象因素对颗粒物的浓度影响显著,风和降雨对大气颗粒物的扩散和稀释有着巨大的作用,风速和降水量越大,空气中所含的颗粒物浓度就会越低。

### 2.2. VOCs 样品的采集方法

使用对挥发性有机气体保存最有效的苏玛罐采集样品,采样前对苏玛罐进行抽空,使其内部保持负压状态。采样时,使用恒定流量采样的方法(在苏玛罐上安装恒定流量采样器),将苏玛罐水平放置在距离地面 2~3 m 处,打开苏玛罐阀门,恒定抽样 2 h,抽样量为 1 升。采集的样品放在冷冻柜(-2℃)里保藏,并在 24 h 内完成检测。

注意事项: 使用苏玛罐采样时应当安装好流速控制阀,以便控制采样时间;采样位置应注意避开废气直接排放口,采样体积和采样时间可按照实际情况确定,并进行空白样品分析;样品保存在低温条件下,且保存时间不超过 24 h。

影响因素分析: 在不同功能区 VOCs 浓度有所不同,例如在交通发达路段和工厂密集区域 VOCs 浓度相对较高,在公园附近浓度相对较低;在采样时,采样时间会影响到检测结果,部分 VOCs 在大气中含量较低不易被检测出,如采样时间太短,这些含量低的 VOCs 就不会被检测出来,从而导致数据结果不完整。

### 2.3. 无机元素的测定

采用电热板消解硝酸-盐酸体系处理滤膜样品, 具体步骤: 1) 取适量滤膜样品, 用剪刀裁剪成小块置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 20.0 ml 硝酸-盐酸混合消解液浸没滤膜碎片。2) 盖上表面皿, 在  $100\pm 5^{\circ}\text{C}$  电热板上加热回流 2 h, 冷却后以 10 ml 左右去离子水淋洗烧杯内壁, 静置 0.5 h 进行浸提。将浸提液过滤后用去离子水定容至 100 ml, 待测。3) 当有机物含量过高时, 可在消解时加入适量的过氧化氢, 以分解有机物。使用 PQ9000 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析样品中的 15 种元素, 在分析样品前, 用系统洗涤溶液冲洗系统直到空白强度值降至最低, 分析信号稳定后开始分析样品。样品测量过程中, 若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围, 则稀释后重新测定。

### 2.4. 水溶性离子的测定

通过超声萃取将水溶性离子从颗粒物中转移至去离子水中, 随即使用离子色谱仪分析样品的滤液。由抑制器淋洗液扣除背景电导, 然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各离子出峰的保留时间以及峰高(或峰面积)来定性和定量测定样品中的离子。具体步骤: 将滤膜剪成小块置于 20 ml 试剂瓶中, 加入 15 ml 去离子水, 超声萃取 10 min, 经过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后进行分析。

### 2.5. VOCs 的测定

使用三级冷阱对罐采集的样品先进行预浓缩, 液氮辅助制冷, 第一级去除水汽、氮气、氧气等, 一级冷阱温度  $-150^{\circ}\text{C}$ ; 第二级去除二氧化碳, 吸附有机物, 二级冷阱温度为  $-30^{\circ}\text{C}$ ; 第三级利用硅烷化的不锈钢管使样品冷凝聚焦。经过浓缩的样品进入 ISQ7000 型气相色谱质谱仪进行分析, 最终测得 61 种有机物。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 大气细颗粒物元素组成

**细颗粒物无机元素浓度:** 在对 2018.5~2019.4 期间采集的细颗粒物样品进行检测后, 得到  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  的基本元素组成(表 1~2)。通过数据分析发现  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  中主要元素主是 Na、Mg、Al、Si、K、Zn、Ca、Fe, 其元素浓度均  $> 1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 这 8 种元素的总占比达到 98.69% ( $\text{PM}_{2.5}$ )、99.07% ( $\text{PM}_{10}$ ), 其他元素浓度均未达到  $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  悬浮在大气中形成气溶胶, 容易吸附其他元素或细菌, 流动在空气中, 被人体吸入造成危害,  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  也是雾霾形成的直接原因, 对人们的生活和身体健康造成了严重威胁。目前中国现行的大气环境质量标准中规定了  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  的限值要求, 对相关排放源进行严格控制将有利于治理沈阳市的雾霾现象。

**Table 1.** Concentration of inorganic elements in  $\text{PM}_{2.5}$  in Shenyang atmosphere

**表 1.** 沈阳市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中无机元素浓度

元素名称	Na	Mg	Al	Si	K	Cu	Zn	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Pb
浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1.71	6.57	18.80	4.20	2.47	0.05	1.34	18.70	0.49	0.03	0.03	0.07	2.06	0.02	0.06
比例(%)	3.01	11.61	33.22	7.42	4.37	0.08	2.36	33.05	0.86	0.05	0.06	0.13	3.64	0.04	0.10

**Table 2.** Concentration of inorganic elements in  $\text{PM}_{10}$  in Shenyang atmosphere

**表 2.** 沈阳市大气  $\text{PM}_{10}$  中无机元素浓度

元素名称	Na	Mg	Al	Si	K	Cu	Zn	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Pb
浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	2.80	8.84	25.91	5.52	3.42	0.05	1.37	48.98	0.67	0.02	0.04	0.08	2.91	0.03	0.06
比例(%)	2.78	8.78	25.73	5.48	3.40	0.05	1.36	48.65	0.66	0.02	0.04	0.08	2.89	0.03	0.06



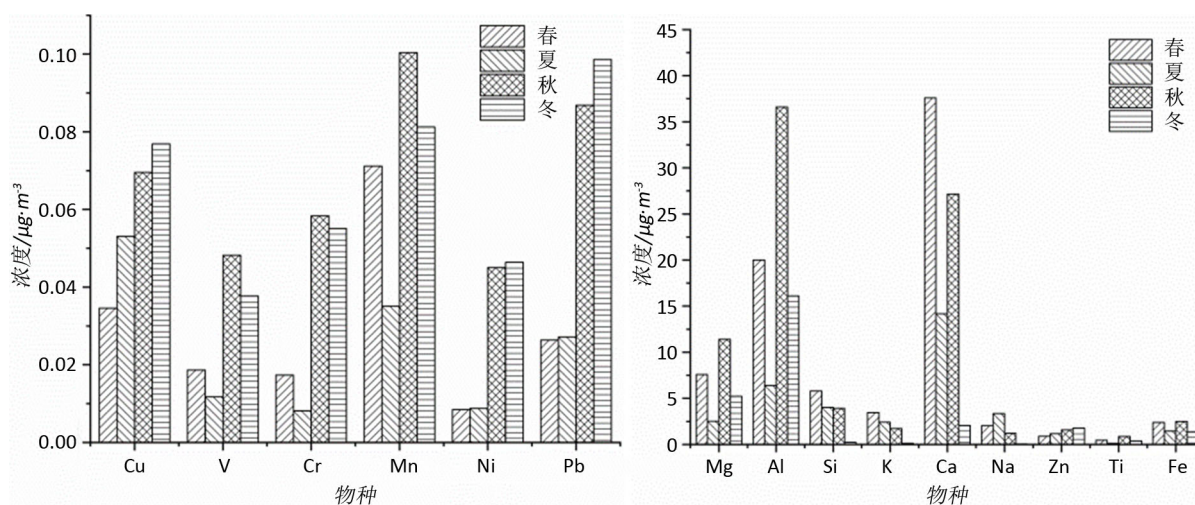


Figure 1. Seasonal characteristic of inorganic elements

图 1. 无机元素的季态特征图

从图 1 中可以看出大气细颗粒物中无机元素浓度的季态变化特征, Cu、V、Cr、Mn、Ni、Pb、Al 等元素都是在秋、冬季节含量比较高, Ca 元素的浓度在春季和秋季的浓度较高, 其中的原因可能是沈阳市地区春、秋季节刮风比较频繁, 将地面沙石带入空气当中导致空气中 Ca 元素浓度偏高。根据以上数据可以推测沈阳市细颗粒物中大部分无机元素浓度在秋、冬季节含量相对较高, 原因可能是由于沈阳市秋、冬季节会实行集中供暖燃煤量迅速增加, 导致大量烟气排入大气中而造成的。

**大气细颗粒物水溶性离子浓度:** 对在 2018.5~2019.4 期间采集到的细颗粒物样品进行了离子色谱分析, 并得到了相关的水溶性离子浓度数据(表 3~4)。检测到水溶性离子分别有  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ , 其中浓度最高的是硝酸根和硫酸根两种离子, 占比分别为 28.66% ( $\text{NO}_3^-$ ) 和 31.37% ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 铵根离子占比也达到了较高的 9.70%。根据研究,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  在雾霾形成中的影响最大[16]。这说明了沈阳市雾霾的形成也主要受  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  的影响。硝酸根与硫酸根的物质比例可以用来作为污染主要来源于点源还是移动污染的指标, 因为汽车尾气更多的排放氮氧化物, 硫化物则较多来源于煤的燃烧[17][18][19]。从检测数据还可以看出, 在  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  中, 离子浓度顺序分别是硫酸根>硝酸根>氯离子>钙离子>铵根离子>钠离子>钾离子>镁离子, 硫酸根>硝酸根>氯离子>钙离子>铵根离子>钠离子>钾离子>镁离子, 这与吴瑞杰[20]研究中所发现的颗粒物中水溶性阴离子含量顺序为: 硫酸根>硝酸根>氯离子>氟离子; 阳离子含量顺序为: 钙离子>铵根离子>钾离子>钠离子>镁离子结果基本相同, 可以确定实验数据是准确可靠的。

Table 3. Concentration of water-soluble ions in  $\text{PM}_{2.5}$  in Shenyang atmosphere

表 3. 沈阳市大气中  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子浓度

元素名称	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	5.57	6.09	1.88	0.75	0.32	1.02	1.76	2.02
比例(%)	28.66	31.37	9.70	3.85	1.66	5.27	9.06	10.42

Table 4. Concentration of water-soluble ions in  $\text{PM}_{10}$  in Shenyang atmosphere

表 4. 沈阳市大气中  $\text{PM}_{10}$  中水溶性离子浓度

元素名称	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	8.54	9.57	2.24	0.81	0.50	1.52	2.58	3.44
比例(%)	29.24	32.77	7.68	2.79	1.71	5.21	8.83	11.78

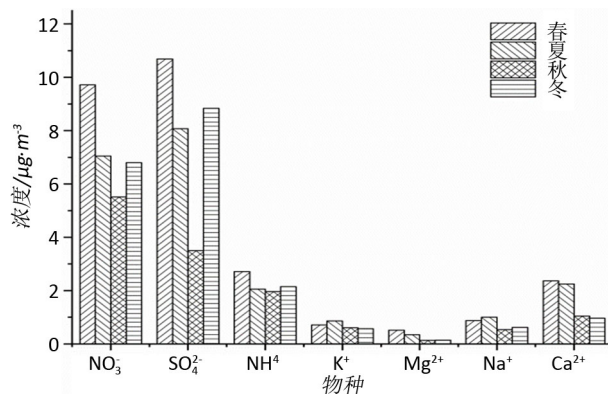


Figure 2. The seasonal characteristic diagram of water-soluble ions

图 2. 水溶性离子季态特征图

水溶性离子浓度的季态特征如图 2 所示, 图中可以看出, 浓度较高的离子分别是  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  四种离子。总体上看, 各中水溶性离子浓度均在春、夏、冬季较高。 $\text{NH}_4^+$  的主要来源与农业相关, 如畜牧业排放、化肥的适用等都会释放  $\text{NH}_4^+$ 。 $\text{K}^+$  的来源主要是可燃物的燃烧, 如秸秆的燃烧、垃圾焚烧等对的  $\text{K}^+$  贡献较大。 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于煤的燃烧和工业排放。

**细颗粒物季态变化特征:** 沈阳属于北温带受季风影响的半湿润大陆性气候。冬季寒冷干燥, 多北风和西北风, 持续时间长, 为每年 11 月至次年 3 月; 夏秋季节高温多雨, 空气湿润, 多南风 and 西南风。如图 3 所示, 沈阳市大气中  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  浓度在 11 月至次年 3 月呈明显上升趋势, 且浓度较高。11 月至 3 月是沈阳市的冬季, 由于在该季节沈阳市内开始进行供暖, 且供暖对煤等燃料的需求较大, 导致大量烟气排放到大气中使得  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  浓度偏高且成上升趋势。沈阳市冬季干燥, 缺少降雨, 有利于  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  在空气中停留, 进而引起大气中  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  的积累。沈阳市夏季多雨, 空气湿度高, 燃料消耗较少, 此时  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  浓度比较稳定且相对偏低。夏季  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  主要来源于城市建筑尘、地面扬尘、工厂烟气排放和风沙尘。

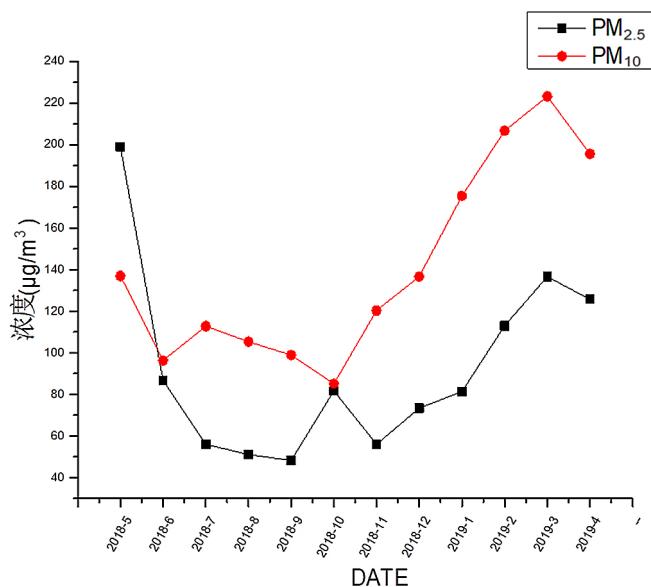


Figure 3. Seasonal changes of fine particulate matter in Shenyang

图 3. 沈阳市大气细颗粒物季态变化

### 3.2. 沈阳市大气 VOCs 组分分析

**VOCs 种类分析:** 对采集的气体样品经过气相色谱法分析之后得到沈阳市大气中所包含的 61 种挥发性有机物(VOCs), 主要为烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和炔烃, 占比分别为 37.7%、14.8%、26.2%、19.7% 和 1.6%, 其中烷烃最高。烷烃和芳香烃总占比达到 63.9%, 是沈阳市挥发性有机物(VOCs)的主要组成部分。在对 61 种挥发性有机物进行综合评估后, 选取了其中 15 种有机物进行了定量分析(表 5)。

**Table 5.** Concentrations and detection limit of 15 representative VOCs

**表 5.** 15 种代表性 VOCs 浓度及检出限

物种名称	MIN ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	MAX ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均值( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	检出限( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
乙烷	0.446	1.743	0.939	0.05
丙烷	0.610	1.556	0.887	0.03
异丁烷	0.492	1.156	0.724	0.03
正丁烷	0.513	1.149	0.742	0.02
异戊二烯	0.101	0.246	0.182	0.02
异戊烷	0.421	0.803	0.647	0.05
正戊烷	0.289	0.551	0.367	0.02
环己烷	0.005	0.059	0.032	0.07
乙烯	0.355	0.623	0.460	0.04
丙烯	0.089	0.225	0.164	0.03
顺-2-丁烯	0.010	0.089	0.050	0.03
苯	0.184	0.378	0.300	0.08
甲苯	0.942	1.722	1.264	0.06
间/对二甲苯	0.150	0.501	0.359	0.18
邻二甲苯	0.089	0.436	0.342	0.08

**VOCs 日均质量浓度变化特征:** VOCs 的日浓度变化趋势与污染源排放情况、气象条件及化学反应等因素有关[21]。通过探究 VOCs 早晚浓度特征可以了解各 VOCs 日浓度最高的时段, 进而推测其主要来源于人为还是自然污染源。为了对沈阳市大气中的 VOCs 浓度变化规律有更好的了解, 从而制定更加完善的方案治理大气污染现象, 对上面 15 种代表性 VOCs 进行了采样分析。采集早上 8 点~10 点和晚上 7 点~9 点间的样品进行浓度检测, 根据得到的数据绘制了 VOCs 的早晚浓度变化图(图 4)。从图中可以明显看出, 乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、环己烷、乙烯、丙烯、顺-2-丁烯、苯等化合物在早间的浓度较晚间高。由于早间是在早高峰, 机动车辆较多的时段采集的样品, 晚间样品的采集选择了人类活动较少的时段, 表明烷烃、烯烃的浓度峰值与人类活动、交通的相关性较强。而苯系物中除苯的浓度在白天较高以外, 甲苯早、晚间浓度相差不多, 间/对二甲苯、邻二甲苯的浓度在晚间高于早间, 这种情况的出现可能与一些工厂的夜间生产有关。

### 4. 结论

1) 沈阳市大气颗粒物无机元素主要为 Na、Mg、Al、Si、K、Zn、Ca、Fe, 浓度均大于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 8 种元素总占比分别为 98.69% ( $\text{PM}_{2.5}$ )、99.07% ( $\text{PM}_{10}$ ); 其他元素浓度均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这些元素也是  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  中的主要成分。

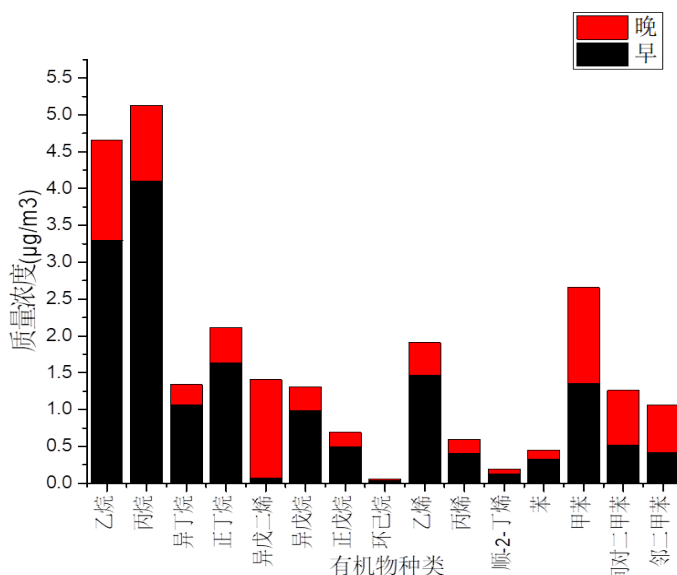


Figure 4. 15 representative VOCs morning and evening concentration characteristics

图 4. 15 种代表性 VOCs 日均浓度特征

2) 沈阳市大气细颗粒物中水溶性离子主要为  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ ，其中  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最高，是致霾关键因素。同时，揭示了农业、畜牧业、秸秆燃烧、垃圾焚烧和燃煤工厂对雾霾的形成有着关键性的作用。

3) 沈阳市大气中检测到 61 种 VOCs，主要为烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和炔烃，占比分别为 37.7%、14.8%、26.2%、19.7% 和 1.6%，其中烷烃最高。VOCs 时间分布特征表明，烷烃、烯烃在早间时段浓度最高，表明 VOCs 浓度峰值与人类活动、交通的相关性较强。

4) 沈阳市冬季时间长，气候干燥，有利于  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  的停留，且供暖对煤等燃料的需求较大，导致冬季  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  浓度偏高且呈上升趋势。夏秋季节雨水丰富，空气湿润，燃料消耗较少，此时  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  浓度相对较低。可以得出沈阳市在冬、春季节细颗粒物含量为一年之中的高峰时期，也反映出了冬、春季的雾霾天气频现的主要原因。

## 基金项目

沈阳市科技计划项目(17-178-9-00)，东北大学大学生创新训练计划项目(1911071)。

## 参考文献

- [1] Michael, J.K. (1998) Source Contributions to the Size and Composition Distribution of Urban Particulate Air Pollution. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
- [2] Kerminen, V.M., Teinila, K. and Hillamo, R. (1999) Size-Segregated Chemistry of Particulate Dicarboxylic Acids in the Arctic Atmosphere. *Atmospheric Environment*, **33**, 2089-2100. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00350-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00350-1)
- [3] John, W., Wall, S.M., et al. (1990) Modes in the Size Distributions of Atmospheric Inorganic Aerosols. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, **24**, 2349-2359. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90327-J](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90327-J)
- [4] Huangr, J., Zhang, Y.L., Bozzetti, C., et al. (2014) High Secondary Aerosol Contribution to Particulate Pollution during Haze Events in China. *Nature*, **514**, 218-222. <https://doi.org/10.1038/nature13774>
- [5] 贺克斌, 杨复沫, 段风魁, 等. 北京大气颗粒物污染的区域性本质[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 156-453.
- [6] 王跃思, 姚利, 王莉莉, 等. 2013 年元月我国中东部地区强霾污染成因分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(1): 15-26.



- [7] 张人禾, 李强, 张若楠. 2013 年 1 月中国东部持续性强雾霾天气产生的气象条件分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(1): 27-36.
- [8] 汤莉莉, 张运江, 孙业乐, 等. 南京持续雾霾天气中亚微米细颗粒物化学组分及光学性质[J]. 科学通报, 2014, 20(20): 1955-1966.
- [9] 袁良, 王成林, 刘华强, 等. 长江三角洲地区低层大气污染物 O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 的数值模拟[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(1): 33-37.
- [10] 王书肖, 张磊. 燃煤电厂大气汞排放控制的必要性与防治技术分析[J]. 环境保护, 2012(9): 31-33.
- [11] 吴焯, 郝吉明, 傅立新, 等. 澳门机动车排放清单[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2002, 42(12): 1601-1604.
- [12] 姚志良, 王岐东, 王新彤, 等. 典型城市机动车非常规污染物排放清单[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 96-101.
- [13] 翟一然, 王勤耕, 宋媛媛. 长江三角洲地区能源消费大气污染物排放特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1574-1582.
- [14] 曹国良, 张小曳, 龚山陵, 等. 中国区域主要颗粒物及污染气体的排放源清单. 科学通报, 2011, 56(3): 261-268.
- [15] 赵斌, 马建中. 天津市大气污染源排放清单的建立[J]. 环境科学学报, 2008, 28(2): 368-375.
- [16] 彭件新. 雾霾文献综述与经济分析[J]. 金融经济, 2015(7): 68-71.
- [17] Sun, Z.Q., Mu, Y.J., Liu, Y.J. and Shao, L.Y. (2013) A Comparison Study on Airborne Particles during Haze Days and Non-Haze Days in Beijing. *Science of the Total Environment*, **456-457**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.006>
- [18] 刀谝, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 60-69.
- [19] Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., *et al.* (2013) Research on Aerosol Sources and Chemical Compositions: Past, Current and Emerging Issues. *Atmospheric Research*, **120-121**, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- [20] 吴瑞杰. 郑州市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的特性研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- [21] 朱丽波, 徐能斌, 应红梅, 钱飞中, 徐梦侠, 赵倩, 杨炳建. 宁波市环境空气中 VOCs 污染状况及变化趋势分析[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 24-28.