大气科学
CHINESE JOURNAL OF ATMOSPHERIC SCIENCES

华北典型农业区$PM_{2.5}$组分分析与来源解析

曹宇坤 温天雪 张小玲 司瑞瑞 武欣蕊 李安娜 刘光静 马永翔 刘子锐 辛金元

Component and Source Analyses of $PM_{2.5}$ in Typical Agricultural Regions of North China

CAO Yukun WEN Tianxue ZHANG Xiaoling SI Ruirui WU Xinrui LI Anna LIU Guangjing MA Yongxiang LIU Zirui XIN Jinyuan

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.2104.20159

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

春季沙尘对关中地区$_{2.5}$浓度影响的多尺度模拟研究

Multi-scale Simulation of the Influence of Spring Dust on $PM_{2.5}$ Concentration in Central Shaanxi Area, China

大气科学. 2020, 44(1): 76 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1902.18224

京津冀典型工业城市沙河市大气污染特征及来源分析

--

大气科学. 2019, 43(4): 861 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1810.18158

长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物污染相互关系研究

An Analysis on the Relationship between Ground-Level Ozone and Particulate Matter in an Industrial Area in the Yangtze River Delta during Summer Time

大气科学. 2017, 41(3): 618 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1609.16173

基于国际大气化学—气候模式比较计划模式数据评估未来气候变化对中国东部气溶胶浓度的影响

Impact of Climate Change on Aerosol Concentrations in Eastern China Based on Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) Datasets

大气科学. 2017, 41(4): 739 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1612.16218

“威马逊”（1409）降水水汽来源和源区定量贡献分析

Moisture Sources and Quantitative Analyses of Source Contributions of Precipitation Associated with Rammasun (1409)

大气科学. 2020, 44(2): 341 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1903.18245

气溶胶辐射效应对边界层结构及夹卷特征影响的观测分析

Observational Analysis of the Influence of Aerosol Radiation Effect on Planetary Boundary Layer Structure and Entrainment Characteristics

大气科学. 2020, 44(6): 1213 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1912.19180

关注微信公众号，获得更多资讯信息

曹宇坤, 温天雪, 张小玲, 等. 2021. 华北典型农业区 $PM_{2.5}$ 组分分析与来源解析 [J]. 大气科学, 45(4): 819−832. CAO Yukun, WEN Tianxue, ZHANG Xiaoling, et al. 2021. Component and Source Analyses of $PM_{2.5}$ in Typical Agricultural Regions of North China [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 45(4): 819−832. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2104.20159

华北典型农业区 $PM_{2.5}$ 组分分析与来源解析

曹宇坤[1,2] 温天雪[2] 张小玲[1] 司瑞瑞[2] 武欣蕊[1,2] 李安娜[1,2]
刘光静[2] 马永翔[2] 刘子锐[2] 辛金元[2]

1 成都信息工程大学大气科学学院高原大气与环境四川省重点实验室，成都 610225
2 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室，北京 100029

摘 要 华北大气污染区域化正在对农业生态区域产生显著影响，为了了解华北农业地区大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的季节分布特征，2017 年 7 月、9 月、12 月以及 2018 年 4 月在中国科学院禹城农业生态综合实验站进行分季节 $PM_{2.5}$ 样品采集，并测定分析了样品中 31 种化学成分。结果表明，碳质气溶胶总体的浓度水平为 13.11±8.37 μg m^{-3}，有机碳（OC）冬春季节浓度较高，元素碳（EC）浓度在秋冬季节较高。同时 OC/EC 的比值在秋季明显偏低，表明在秋季二次碳质气溶胶对 $PM_{2.5}$ 贡献较小。水溶性离子浓度总体在冬季最高。NO_3^-/SO_4^{2-}比值在夏季明显偏低为 0.69，华北地区夏季固定点源对大气污染的贡献相对较高。$PM_{2.5}$ 中金属元素以 Na、Mg、Al、Ca、K、Fe 等地壳元素为主，具有致癌风险的 Co、Cr、Ni、Pb、As 等金属元素年均浓度为 0.32±0.24 ng m^{-3}、5.40±5.42 ng m^{-3}、10.23±7.46 ng m^{-3}、42.23±27.75 ng m^{-3}、5.66±3.79 ng m^{-3}。受体模型（PMF）计算结果表明，$PM_{2.5}$ 的主要来源为二次污染源、生物质燃烧源、燃煤燃油源、柴油车尾气和土壤源，贡献率分别达 37.1%、18.2%、14.2%、9.4% 和 7.9%，表明农业区细颗粒物污染受到华北工业、农业与自然排放的多重影响。

关键词 $PM_{2.5}$ (fine particulate matter) 化学组分 PMF (Positive Matrix Factorization) 污染源 华北农业区
文章编号 1006-9895(2021)04-0819-14 **中图分类号** P402 **文献标识码** A
doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2104.20159

Component and Source Analyses of $PM_{2.5}$ in Typical Agricultural Regions of North China

CAO Yukun[1,2], WEN Tianxue[2], ZHANG Xiaoling[1], SI Ruirui[2], WU Xinrui[1,2], LI Anna[1,2], LIU Guangjing[2], MA Yongxiang[2], LIU Zirui[2], and XIN Jinyuan[2]

1 *Key Laboratory of Plateau Atmosphere and Environment of Sichuan Province*, *College of Atmospheric Sciences*, *Chengdu University of Information Technology*, *Chengdu* 610225
2 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry*, *Institute of Atmospheric Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100029

Abstract Air pollution resulting from regional development is having a significant impact on agroecological regions of North China. To understand the seasonal distribution characteristics of atmospheric $PM_{2.5}$ (fine particulate matter) pollution in agricultural areas of North China, seasonal $PM_{2.5}$ analysis was conducted at the Yucheng Comprehensive Experimental Station of the Chinese Academy of Sciences in Yucheng, Shandong Province in July, September, December

收稿日期 2020-05-27；**网络预出版日期** 2021-04-10
作者简介 曹宇坤，男，1996 年出生，硕士研究生，主要从事大气环境与大气化学研究。E-mail: 1062722626@qq.com
通讯作者 辛金元，E-mail: xjy@mail.iap.ac.cn
资助项目 国家重点研发计划项目 2016YFC0202001
Funded by National Key R&D Program of China (Grant 2016YFC0202001)

2017, and April 2018. Samples were collected and 30 chemical components were determined for each sample. The results showed that the overall concentration of carbonaceous aerosols was 13.11±8.37 μg m^{-3}. The OC (organic carbon) concentration was high in winter and spring. The EC (elemental carbon) concentration was high in autumn and winter. Simultaneously, the OC/EC ratio was significantly low in autumn, indicating that the contribution of secondary carbonaceous aerosols to $PM_{2.5}$ was small in autumn. The overall concentration of water-soluble ions is highest in winter and lowest in spring. The NO_3^-/NO_4^{2-} ratio, representing the contribution of traffic and fixed point sources (such as factories) to atmospheric pollution, is significantly low in summer at 0.69, indicating that the contribution of fixed point sources to air pollution is relatively high in the summer. The trace metals in atmospheric particles are mainly crust elements such as Na, Mg, Al, Ca, K, and Fe. The annual average concentration levels of trace metals such as Co, Cr, Ni, Pb, and As are 0.32±0.24 ng m^{-3}, 5.40±5.42 ng m^{-3}, 10.23±7.46 ng m^{-3}, 42.23±27.75 ng m^{-3}, and 5.66±3.79 ng m^{-3}. The calculated results of the PMF (Positive Matrix Factorization) receptor model show that the main sources of $PM_{2.5}$ are secondary pollution sources, biomass combustion sources, coal-fired fuel sources, diesel vehicle exhaust, and soil sources with contribution rates of 37.1%, 18.2%, 14.2%, 9.4%, and 7.9%. Pollution from fine particles is affected by the multiple effects of industry and agriculture in the North China agricultural region.

Keywords $PM_{2.5}$ (fine particulate matter), Chemical composition, PMF (Positive Matrix Factorization), Pollution sources, North China agricultural regions

1 引言

大气颗粒物直接影响空气质量、气候变化以及人体健康，是当前大气科学研究热点之一（Sharma et al., 2002; Vasilatou et al., 2017）。大气颗粒物成分主要包括各种微量金属元素、含碳物质、水溶性无机离子等，但由于地区和污染源的不同导致颗粒物的组分浓度也呈现区域差异（Duan et al., 2006; Cao et al., 2012; Xu et al., 2012; Zhang et al., 2015）。通过研究大气颗粒物组分，我们可以进一步了解污染物相应的主要来源（Liang et al., 2016）。因为大气颗粒物会对人体健康和国家经济环境造成一定影响，所以研究大气颗粒物的化学组成及其变化特征对维持良好生态环境和保护人体健康具有重要的研究意义（孙颖等, 2011）。大气细颗粒物中的金属元素既具有致癌风险（Chow et al., 1994; Prahalad et al., 1999; Gao et al., 2002），也会作用于植物的官能器官，影响植物性状，从而影响植物的正常生长发育，造成相应农作物减产，导致农业生产活动低效（Akimoto, 2003; Carter et al., 2017）。

华北平原作为中国第二大平原，土层深厚、土壤肥沃，以温带季风气候、亚热带季风气候为主，有良好的光照和热量资源，是中国重要的农业区之一。当前部分研究表明华北区域大气污染呈现多种污染物并存的大气复合污染特征（辛金元等, 2010），其中华北城市区中干湿沉降中金属元素较高，对于水体和土壤污染存在严重威胁（张国忠, 2015），城市大气细颗粒物中，硝酸盐污染严重，冬季 $PM_{2.5}$（细颗粒物）中 NO_3^-最大占比可达40.2%（文亮, 2019）。华北黄河三角洲地区也面临较为严重的空气污染问题（姚兰, 2016）。2009～2010 年北京、天津、唐山、保定四个城市 $PM_{2.5}$ 超标天数均在三分之一以上（孙颖等, 2011）。燃煤、交通和工业排放是北京市冬季 $PM_{2.5}$ 中金属元素的主要来源（乔宝文等, 2017）。二次气溶胶、交通源和化石燃料是邯郸市大气 $PM_{2.5}$ 的主要来源（马笑等, 2017）。魏巍和张维东（2019）发现，青岛市大气污染以 $PM_{2.5}$ 为主，并且大气复合型污染特征明显。程渊等（2019）研究表明固定源是菏泽市夏季颗粒物的主要来源。华北平原作为我国重要的粮食产地之一，而当前针对于农业区大气污染的相关研究较少，因此探究农业区大气颗粒物污染特征是为区域污染对农业生态系统的影响研究提供前期准备。

本研究区域选在华北典型农业区，对农业区站点大气污染主要细颗粒物的成分进行观测，分析该区域大气细颗粒物组分浓度水平和变化趋势，对细颗粒物组分进行来源解析。大气污染源解析中受体模型常用方法主要有化学质量平衡模型（CMB）和因子分析类模型（PMF 模型、PCA/MLR、UNMIX、ME2 等）。本文使用的污染源解析模型是因子分析类模型中的 PMF（Positive Matrix Factorization）模型和 PCA（Principal Component Analysis）模型。PMF 模型是近年来由 Paatero and

Tapper（1994）提出的一种有效的数据分析方法，其思路是：首先利用权重计算出颗粒物各化学组分的误差，然后通过最小二乘法来计算出颗粒物的主要污染源及其贡献率。与其他方法相比，PMF 具有：（1）不需要测量源成分谱；（2）分解矩阵中元素分担率为非负值，可以利用数据标准偏差来进行优化；（3）可以处理遗漏数据和不精确数据等优点。本文通过利用 PMF 和 PCA 两种计算结果对比，突出 PMF 模型在针对不同类别的大气组分源解析的过程中具有一定可靠性。

2 实验方法

2.1 样品采集

本研究采样观测点位于华北典型农业区中国科学院禹城综合农业实验站（36°57′N，116°36′E）内，地处山东省西北部，位于禹城市西南 12 km，离城市人口密集区较远；距离实验站南部和东部约 10 km 有两个工业园区，采样站点以南 5 km 处为国道 G308 公路。该地区常年主导风向为南风与西风。禹城站地处华北黄淮海平原的腹地，该地区农业生态系统以种植业（小麦、玉米、蔬菜为主）、畜牧业（牛、鸡、猪为主）、水产养殖业为主，是华北典型的农业类型。

本研究使用武汉天虹仪器公司生产的 TH150 型流量采集器于观测点采集 $PM_{2.5}$ 样品，滤膜采用的是石英纤维膜，滤膜为直径 90 mm 的圆形采样膜。大气颗粒物采样按照时间分为春、夏、秋、冬四个季节：夏季为 2017 年 7 月 6 日至 2017 年 8 月 2 日、秋季为 2017 年 9 月 21 日至 2017 年 10 月 20 日、冬季为 2017 年 12 月 15 日至 2018 年 1 月 13 日、春季为 2018 年 4 月 1 日至 2018 年 4 月 15 日。每个季节从上午 8 时开始，每隔 12 h 更换 1 次滤膜，早晚时段分别留下半个小时的时间进行采样膜的更换，共计得到样品 210 个。

2.2 质量控制

禹城站点采样过程中每个季节日夜采样均配有 2 张空白膜，采用相同分析流程测定空白膜的浓度，采样前使用锡箔纸包裹滤膜放入马弗炉中烘烤去除有机质干扰，烘烤后将滤膜放置在恒温、恒湿箱中平衡 48 h，平衡后使用万分之一天平称重。采样结束后同样将采样膜放置在恒温、恒湿箱中平衡 48 h，称重后于冰箱低温避光保存。采样前后每张滤膜均称重两次，称重结果取两次测量的平均值，且在称重过程中，两次测量结果相差不超过 3.0×10^{-5} g，否则需重复测量，直至结果相差在 3.0×10^{-5} g 以内。

含碳物质测定利用标气校准、FID 信号漂移以及标准峰面积相对偏差进行仪器状态监测，然后利用内标法进行定量，每半年使用蔗糖溶液进行一次标定。水溶性离子数据通过外标法进行标定，每 1～2 周进行一次，每次开机时均使用标准溶液进行标定，测样过程中穿插 1 个标准液，当误差高于 10% 时需重新进行外标曲线的标定。金属元素测定需在开机后进行仪器的灵敏度和稳定性检查，使用外标法进行定量，运用内标法来检测测样仪器的稳定性，标准曲线的相关性需达到 0.999 以上。

2.3 成分测定

2.3.1 含碳物质

本研究中含碳物质主要包括元素碳（EC）和有机碳（OC），碳质组分的分析测定仪器是美国沙漠研究所生产的 DRI Model 2001A 型热光碳分析仪，基于热光反射（Thermal/Optical Reflectance, TOR）原理，采用 IMPROVE（Interagency Monitoring of Protected Visual Environments）7 步升温法，进行有机碳碳化校正。在纯 He 的环境下，于 120°C（OC1）、250°C（OC2）、450°C（OC3）、550°C（OC4）的温度下进行加热，使滤膜上颗粒态碳转化为 CO_2；而后在 10%O_2+90%He 的环境中，样品在 580°C（EC1）、740°C（EC2）、840°C（EC3）下加热，使得滤膜上元素碳释放出来。上述所有过程产生的 CO_2 经过 MnO_2 的催化作用后，在还原环境中转化为可供火焰离子化检测器（FID）检测的 CH_4。

本研究中含碳组分分析还包括由气态前体物通过光化学反应生成的二次有机碳（Secondary Organic Carbon，SOC），因为当前 SOC 的前体物和排放清单还不完全且目前对大气运动、大气凝结机制以及化学组分变化的认识不够全面，所以现在对 SOC 的直接测量没有公认的有效研究手段（Seguel et al., 2009; 黄晓锋等, 2010），因此在估算大气环境中 SOC，一般运用间接方法。当前比较认同的 SOC 估算方法主要有 EC 示踪法、受体模型法、示踪物法和通过计算污染源排放清单的数值模拟法。本研究选择 EC 示踪法对 SOC 进行估算，即设定元素碳（EC）和一次有机碳（POC）均有相同的源，并假定一个具有代表性的 $(OC/EC)_{min}$，测量的 OC/EC 的值超过该比例的部分即为 SOC，

而当样品中 OC/EC 值较低时，SOC 浓度便可忽略。

2.3.2 水溶性离子

用打孔器在采样膜上取下直径为 2.0 cm 的圆片，放置于干净的塑料瓶中，加入 30 ml 的去离子水，恒温超声 20 min 提取水溶性离子，后用 20 ml 注射器经 0.22 μm 的滤膜过滤。水溶性离子测定使用美国戴安（Dionex）公司 ICS-90 离子色谱仪，分析离子包括：Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、NO_3^-和SO_4^{2-}。

2.3.3 金属元素

取 1/4 的膜样品剪碎放入硝解罐中，依次加入 6 ml 浓硝酸、2 ml 双氧水、0.6 ml 氢氟酸浸润样品。加盖后放入微波消解仪（美国 CEM 公司，MARS 型号）进行硝解，经多步升温至 195°C 并保持该温度 55 min。硝解结束后，从硝解仪取出冷却到室温，后将硝解液倒入经超纯水润洗干净的塑料瓶中，再加超纯水定容至 100 ml，于阴凉环境中储存待测。

使用电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS，Agilent Technologies，Tokyo，Japan）分析测量样品，分析元素包括：Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、TI 和 Pb。

3 结果与讨论

3.1 $PM_{2.5}$ 浓度和含碳组分

$PM_{2.5}$、有机碳（OC）和元素碳（EC）浓度的时间序列如图 1 所示，在观测期间内，禹城地区 $PM_{2.5}$ 平均浓度为 49.09±25.34 μg m^{-3}，冬季浓度最高可达 84.67±50.02 μg m^{-3}，在秋季最低为 36.43±15.25 μg m^{-3}，春夏两季浓度整体相差不大，分别为 47.87±35.23 μg m^{-3} 和 52.73±19.99 μg m^{-3}。采样期间碳组分总浓度（TC）为 13.11±8.37 μg m^{-3}，其中 OC 浓度为 8.75±5.96 μg m^{-3}，EC 浓度为 4.39±2.82 μg m^{-3}。分季节来看，17 年夏季 EC 的平均质量浓度为 2.25±1.11 μg m^{-3}，OC 平均质量浓度为 5.16±3.06 μg m^{-3}；秋季 EC 为 4.67±2.45 μg m^{-3}，OC 为 6.03±3.06 μg m^{-3}；冬季 EC 为 6.57±2.86 μg m^{-3}，OC 为 14.94±6.04 μg m^{-3}；18 年春季 EC 的平均质

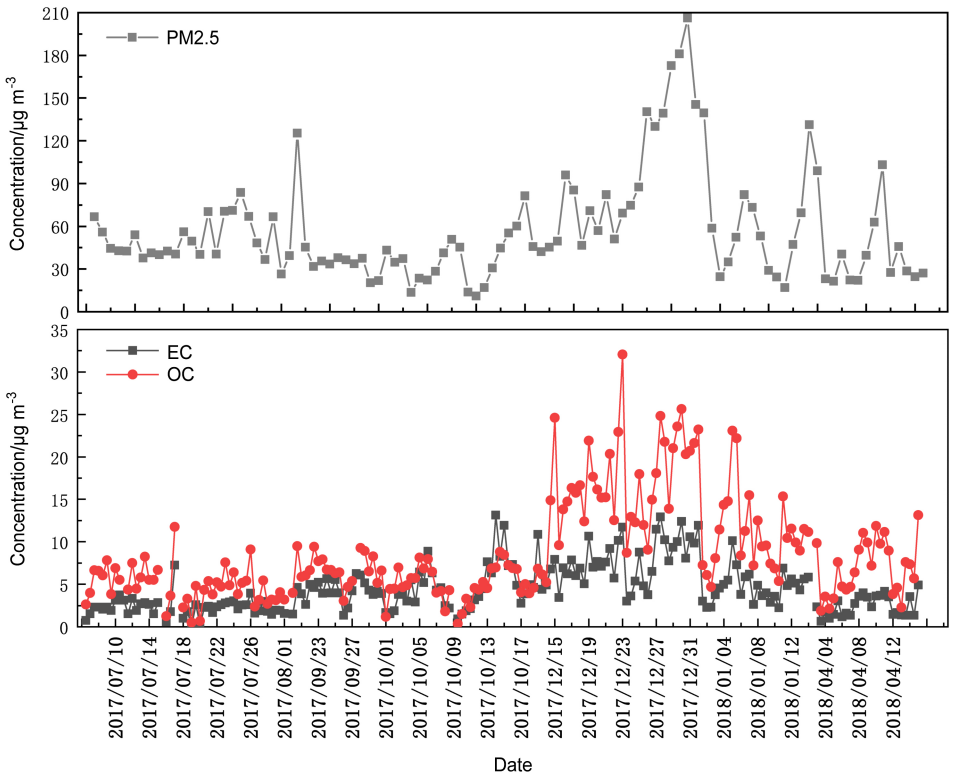

图 1 2017 年夏季（7 月 6 日至 8 月 2 日）、秋季（9 月 21 日至 10 月 20 日）、冬季（2017 年 12 月 15 日至 2018 年 1 月 13 日）、2018 年春季（4 月 1 日至 4 月 15 日）禹城 $PM_{2.5}$、OC 和 EC 质量浓度的时间序列

Fig. 1 Time series of $PM_{2.5}$ (fine particulate matter), OC (organic carbon), and EC (elemental carbon) mass concentrations in Yucheng in summer (6 July to 2 August 2017), fall (21 September to 20 October 2017), winter (15 December 2017 to 13 January 2018), spring (1 April to 15 April 2018)

量浓度为 2.69±1.45 μg m^{-3}，OC 平均质量浓度为 7.20±3.38 μg m^{-3}。在国内针对于其他农业区的研究（孙杰威, 2016; 吴雪伟, 2019）中，18 年春季东北农业区 OC 的浓度水平在 7.84～28.11 μg m^{-3} 之间，EC 的浓度水平在 0.53～6.48 μg m^{-3} 之间；华中农业区 OC 浓度范围在 8.42～15.36 μg m^{-3} 之间，EC 浓度范围则为 1.43～2.59 μg m^{-3} 之间。比较以上两个农业区可以发现，华北农业区大气颗粒物中 EC 浓度与其他农业区大致相等，而 OC 浓度偏低。在 17 年冬季 OC 和 EC 均处于较高的浓度水平，可能原因是冬季大气混合层较低，降水较少，有利于碳质气溶胶在大气中的堆积累加。

碳质气溶胶来源复杂，主要包含一次来源（EC 和 POC）以及二次来源（SOC），在分析大气颗粒物碳质组分的过程中，我们常用 OC/EC 来表征碳质气溶胶的排放和转化过程。通常认为，OC/EC 的比值在 2.0～10.5 范围内时（Schauer et al., 1999, 2002; Chen et al., 2006），碳质气溶胶主要来自机动车尾气和燃煤排放；在 16.8～40.0 内时（Schauer et al., 2001），碳质气溶胶来自生物质燃烧；在 32.9～81.6 内时（He et al., 2004），碳质气溶胶来自烹调排放。在本研究中碳组分相关浓度如表 1 所示，在整个采样期内，OC 同 EC 比值基本稳定在 2.0～3.7 以内，因此可知禹城大气细颗粒物碳质气溶胶主要受到机动车尾气和燃煤排放的影响。而在国内其他农业区的研究中（孙杰威, 2016; 吴雪伟, 2019），东北农业区 OC/EC 的值在 3.05～14.79 之间，华中农业区的比值范围在 3.93～6.96 之间，对比于另外两组农业区可以发现，华北农业区 OC/EC 比值较低，说明在华北农业区二次有机碳质气溶胶对于大气污染的贡献比其他两个农业区更小。

EC 示踪法一般选择在特定天气条件下，通过计算 OC/EC 的最小值来估算 SOC。Chow et al.（2004）认为 OC/EC 的值高于 2.0 的时候，才会产生经二次反应之后生成的有机碳。从表 1 中可以发现除了 2017 年秋季，2017 年夏、冬两季以及 18 年春季 OC/EC 的平均比值均高于 2.0，故可以采用 EC 示踪法来估算以上三个季节的二次有机碳的含量。而 2017 年秋季 OC/EC 的值明显低于 2.0，可能是受人为等农业活动导致 EC 浓度上升，使得大气污染受二次有机碳污染影响较小。Turpin and Huntzicker（1995）认为通过下式来计算 SOC 二次有机碳浓度（C_{SOC}，单位：μg m^{-3}）较为科学准确：

$$C_{SOC} = C_{OC} - C_{EC} \times \left(\frac{C_{OC}}{C_{EC}}\right)_{min}, \qquad (1)$$

式中，C_{OC}、C_{EC} 分别表示 OC、EC 的浓度；$(C_{OC}/C_{EC})_{min}$ 为 OC/EC 浓度比值的最小值，通常使用最小二乘法计算。经最小二乘法计算得禹城地区 2017 年夏季、2017 年冬季、2018 年春季 $(C_{OC}/C_{EC})_{min}$ 分别为 1.91、1.96、2.06（图 2）。

由 EC 示踪法计算得到禹城各个季节 SOC 浓度的昼夜变化如图 3 所示，整体来看，经 EC 示踪法估算得禹城地区整体上 SOC 占 OC 平均质量浓度的 55%～60%，二次有机碳浓度在冬季最高，为 8.63±3.63 μg m^{-3}，夏季和春季较低，分别为 3.10±2.45 μg m^{-3} 和 4.35±2.14 μg m^{-3}。从昼夜变化来看，2017 年冬季 SOC 日均为 8.17±3.34 μg m^{-3}，夜均为 9.10±3.90 μg m^{-3}；夏季日均浓度为 3.61±3.24 μg m^{-3}，夜均浓度为 2.58±1.07μg/m^{3}；2018 年春季日均为 4.69±2.01 μg m^{-3}，夜均为 4.03±2.28 μg m^{-3}。可以发现 SOC 在夏季和春季日均浓度均高于夜均浓度，而在冬季夜均浓度略高于日均浓度，造成该种现象的原因可能是由于禹城地处山东省西部，在冬季较强的西北风将上游的污染传输到下游地区，

表 1　禹城地区不同季节碳组分浓度

Table 1　Carbon component concentration during different seasons in Yucheng

	C_{OC}/μg m^{-3}				C_{EC}/μg m^{-3}				C_{OC}/C_{EC}				C_{SOC}/μg m^{-3}				C_{SOC}/C_{OC}			
	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值
2017年夏季	5.16	3.06	0.51	19.72	2.25	1.11	0.13	7.23	2.37	0.82	1.48	6.33	3.10	2.45	0.39	16.89	0.58	0.10	0.39	0.86
2017年秋季	6.03	3.06	0.36	23.19	4.67	2.45	0.92	13.12	1.41	0.60	0.39	3.71								
2017年冬季	14.94	6.04	4.67	32.06	6.57	2.86	2.22	12.92	2.33	0.35	1.58	3.56	8.63	3.63	2.47	20.81	0.58	0.06	0.39	0.73
2018年春季	7.20	3.38	1.88	13.12	2.69	1.45	0.64	5.81	2.83	0.86	1.66	5.62	4.35	2.14	0.83	8.03	0.60	0.10	0.36	0.81

注：C_{OC}、C_{EC}、C_{SOC}分别表示OC、EC、SOC的浓度。

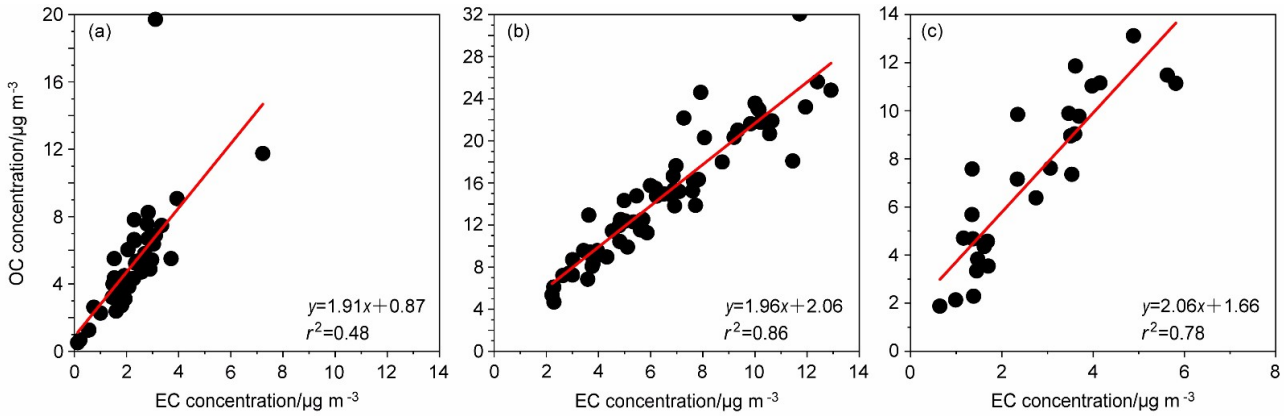

图 2 禹城地区 OC、EC 浓度线性拟合的季节变化：（a）2017 年夏季；（b）2017 年冬季；（c）2018 年春季

Fig. 2 Seasonal changes of linear fit for OC and EC concentrations in Yucheng: (a) Summer of 2017; (b) winter of 2017; (c) spring of 2018

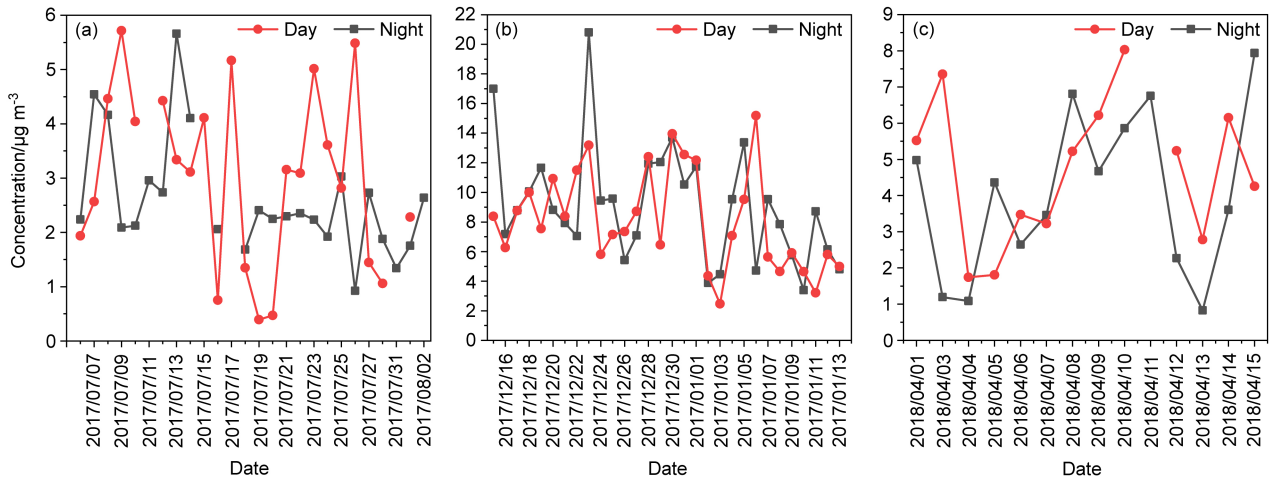

图 3 禹城地区 SOC 质量浓度的季节变化：（a）2017 年夏季；（b）2017 年冬季；（c）2018 年春季

Fig. 3 Seasonal changes of SOC mass concentrations in Yucheng: (a) Summer of 2017; (b) winter of 2017; (c) spring of 2018

致使在冬季的 SOC 的浓度呈现夜高日低的变化趋势，该情况也部分说明了以禹城为代表的华北典型农业区大气污染存在较为明显的区域传输现象。

3.2 水溶性离子

水溶性无机离子是大气颗粒物的重要组成，一般能占到大气细颗粒物的 30%～50%。$PM_{2.5}$ 中的水溶性离子主要是NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-和NH_4^+。大气中的硫酸盐和硝酸盐在自然情况下来自于一次排放的比较少，大部分来自于二次转化过程。在本研究观测期间水溶性离子总体浓度为 34.35～61.24 μg m^{-3}。水溶性离子总体浓度对比 2018 年东北农业区（吴雪伟, 2019）的 2.68～46.43 μg m^{-3} 和 2013～2014 年华中农业区（孙杰威, 2016）的 11.82～71.99 μg m^{-3}，可以看出华北农业区水溶性离子浓度水平与东北和华中地区相差不大，但变化范围相较于其他两个农业区更小。

禹城 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化如图 4 所示，总体而言，水溶性离子浓度变化特征与华中农业区相似，表现为冬高春低，在冬季达最高为 61.24 μg m^{-3}，在夏、秋季节次之分别为 51.25 μg m^{-3} 和 46.10 μg m^{-3}，春季浓度最低为 34.35 μg m^{-3}。造成该变化特征的原因可能是华北地区春季北方多风，大气扩散条件较好，长时间的大风天有利于污染的扩散清除，致使春季水溶性离子浓度较低；而在冬季降水少，混合层较低有利于污染物的聚集，同时存在污染物的远距离输送，使得冬季水溶性离子浓度上升。水溶性离子中，NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+和 Cl^-在禹城地区大气中含量较高，四种离子在水溶性离子中占比在四个季节中均在 80%～95%，其中NH_4^+的变化趋势与华中农业区一致，秋冬季节较高而春

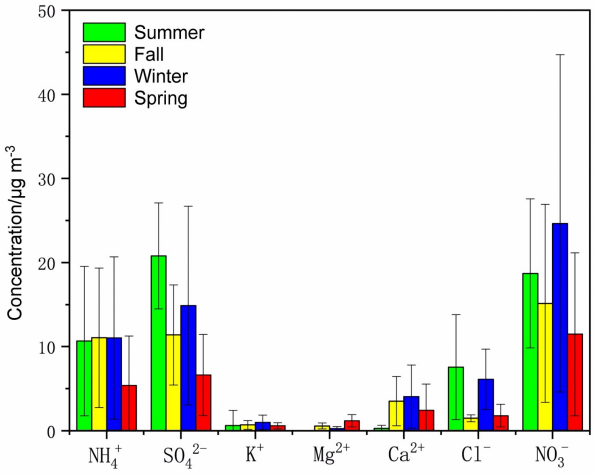

图 4　2017 年夏季（7 月 6 日至 8 月 2 日）、秋季（9 月 21 日至 10 月 20 日）、冬季（2017 年 12 月 15 日至 2018 年 1 月 13 日）、2018 年春季（4 月 1 日至 4 月 15 日）水溶性离子浓度的季节变化。竖直线最高（低）点代表高（低）于平均值 1.5 倍标准偏差

Fig. 4　Seasonal changes of water-soluble ions concentrations in Yucheng in summer (6 July to 2 August 2017), fall (21 September to 20 October 2017), winter (15 December 2017 to 13 January 2018), spring (1 April to 15 April 2018). The highest (lowest) points of the vertical lines represent the 1.5-times standard deviation above (below) the average

夏季节较低，而SO_4^{2-}的变化呈现与华中农业区些许相反的变化趋势，夏、冬季节较高而春、秋季节较低，造成该种现象的可能原因是华中地区湿度较大，且雨水较华北地区多，对大气中的颗粒物具有较强的湿沉降作用。Ca^{2+}在禹城地区冬季含量最高，春、秋两季次之，夏季含量最低，而在华中地区 Ca^{2+}季节变化不显著，主要是其广泛存在于 2.5～10 μm 的粗粒径颗粒中，说明相较于华中地区，华北地区大气中 Ca^{2+}粒径更小，对于细颗粒物污染贡献更大。Mg^{2+}表现为春季含量最高，秋季次之，夏、冬两季相近且数值极低，该特点与东北大安和榆林地区（吴雪伟, 2019）较为一致，说明华北、东北等北方农业地区春季普遍受到大风扬尘的影响，土壤源成为春季大气细颗粒物的重要来源之一。

还有一点与其他农业区研究（孙杰威, 2016; 吴雪伟, 2019; 马珊, 2019）不同的是，2017 年秋季华北禹城地区 Cl^-浓度水平远低于其他三个季节，产生该现象的原因是不同农业区种植农作物存在差异，禹城地区作为华北典型农业区，生产的农作物主要为玉米和小麦，大多在夏季和冬季收获，因此 Cl^-浓度在夏、冬季节较高而在秋季较低。

NO_3^-与SO_4^{2-}的浓度及比值季节变化如图 5 所示。NO_3^-和SO_4^{2-}浓度季节性变化较为一致，表现为夏冬季节较高，春、秋季节较低。而NO_3^-与SO_4^{2-}比值大小，通常认为与表示流动源排放和固定源排放对于污染物的贡献有关，NO_3^-/SO_4^{2-}的比值较高，说明代表汽车尾气等流动源的贡献较大；而当NO_3^-/SO_4^{2-}的比值较低，则说明代表工厂排放等固定源的贡献较高（Arimoto et al., 1996; Ho et al., 2003; Calvo et al., 2013）。在本研究中，整体上NO_3^-/SO_4^{2-}的均值为 1.22，其中NO_3^-的浓度为 18.22±14.83 μg m^{-3}，SO_4^{2-}浓度为 13.72±9.33 μg m^{-3}。NO_3^-/SO_4^{2-}的比值随时间推移不断升高，说明禹城地区机动车尾气排放等流动源对于大气污染的贡献正在逐渐上升。从各

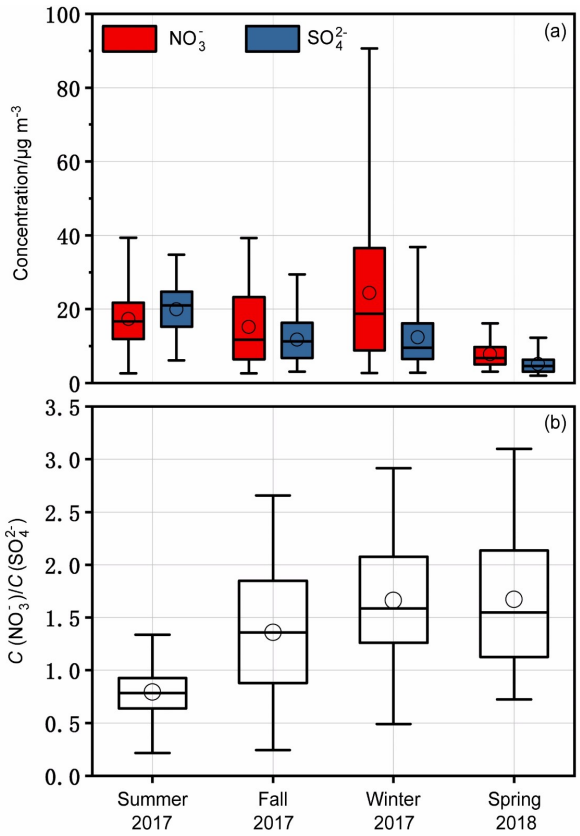

图 5　（a）NO_3^-浓度 [$C(NO_3^-)$]、SO_4^{2-}浓度 [$C(SO_4^{2-})$] 的季节变化；（b）NO_3^-与SO_4^{2-}浓度比值的季节变化。圆圈代表均值，横线代表中位线，竖直线最高（低）点代表高（低）于平均值 1.5 倍标准偏差

Fig. 5　Seasonal changes of (a) NO_3^- concentration [$C(NO_3^-)$] and SO_4^{2-} concentration [$C(SO_4^{2-})$] and (b) ratio of NO_3^- concentration to SO_4^{2-} concentration. The circles represent the mean values, the horizontal lines represent the median lines, and the highest (lowest) points of the vertical lines represent the 1.5-times standard deviation above (below) the average

季节NO_3^-/SO_4^{2-}的比值变化来看，在 2017 年夏季，NO_3^-/SO_4^{2-}的比值为 0.69 明显偏低，说明工厂等固定源对于大气污染的贡献相对较高；而在秋季和春季，NO_3^-/SO_4^{2-}的比值均在 1.4 以上，说明机动车尾气等流动源对大气污染的贡献更为突出，这一点与东北农业区的相关研究（吴雪伟, 2019）较为一致。

3.3 金属元素

在采样期间内禹城地区金属元素浓度总体水平如图 6 所示：Na、Mg、Al、Ca、K、Fe 六种元素浓度较高，浓度水平在 100～1000 ng m^{-3} 之间，元素浓度大小顺序为：Ca>Al>K>Fe>Na>Mg；Zn、Mn、Ba、Pb 浓度水平在 10～100 ng m^{-3} 之间，元素浓度水平大小顺序为：Zn>Pb>Mn>Ba；V、Cr、Ni、Cu、As、Se、Cd 的浓度水平在 1～10 ng m^{-3} 之间，浓度水平从大到小为：Ni>Cu>As>Se>Cr>V>Cd；Be、Co、Ag、Tl 浓度均在 1 ng m^{-3} 之下。

在大气细颗粒物中，不同种金属元素的浓度水平在不同季节存在较大的差异（图 7），总体来说，Na、Mg、Al、K、Ca、Fe 等元素含量较高，该特征与华中和东北地区相似，体现为农业区大都受到较强的土壤源的影响。华北和东北表现为春、冬季节浓度明显高于夏、秋季节，造成该现象的原因可能是受到北方冬、春季节多风的影响，大风扬尘，土壤中的元素吸附在颗粒物上悬浮于大气中，导致元素浓度水平升高。而在华中农业区 $PM_{2.5}$ 中土壤元素表现为秋、冬季节较高，可能是由于不同农业区种植作物不同导致的，华中地区秋季收获以红薯为主的农作物，深耕覆土，导致土壤结构体被破坏，在干湿交替等自然条件下释放到大气中导致秋季土壤元素较高。Co、Cr、Mn、Ni、Pb 是被美国 EPA 组织认为的对人体有毒的重金属元素，其中 Co、Cr、Ni、Pb、As 等元素还被认为具有一定的致癌效应 [United States Environmental Protection Agency, 2016; ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2018]，其对应年均浓度分别为 0.32±0.24 ng m^{-3}、5.40±5.42 ng m^{-3}、10.23±7.46 ng m^{-3}、42.23±27.75 ng m^{-3}、5.66±3.79 ng m^{-3}，其中除了 Co 和 As 元素，其余三种元素浓度华北地区均显著高于东北农业区，其中 As 元素年均值虽然低于《环境空气质量标准》（GB3095-2012）年均值（6 ng m^{-3}），但在夏、冬两个季节浓度分别为 6.01±2.56 ng m^{-3}、6.71±4.79 ng m^{-3}，仍然较高，仍需特别注意其来源影响。而 Cr、Ni、Pb 通常与机动车相关，说明华北地区相较于东北地区受到显著的机动车尾气影响。同时 Zn、Pb 和 Cu 三种元素一般认为来自于机动车尾气或工业生产排放，且存在较高的相关性，但在夏、秋两个季节，Cu 元素的浓度水平明显偏高，说明在这两个季节 Cu 元素还存在特殊来源，有待进一步研究。

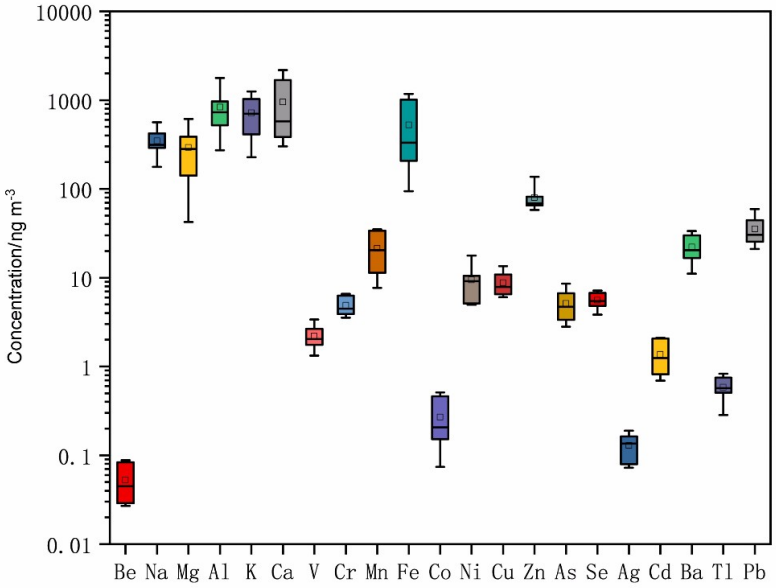

图 6 整个采样期内禹城地区金属元素浓度范围

Fig. 6 Concentration ranges of metal elements in Yucheng area throughout the sampling period

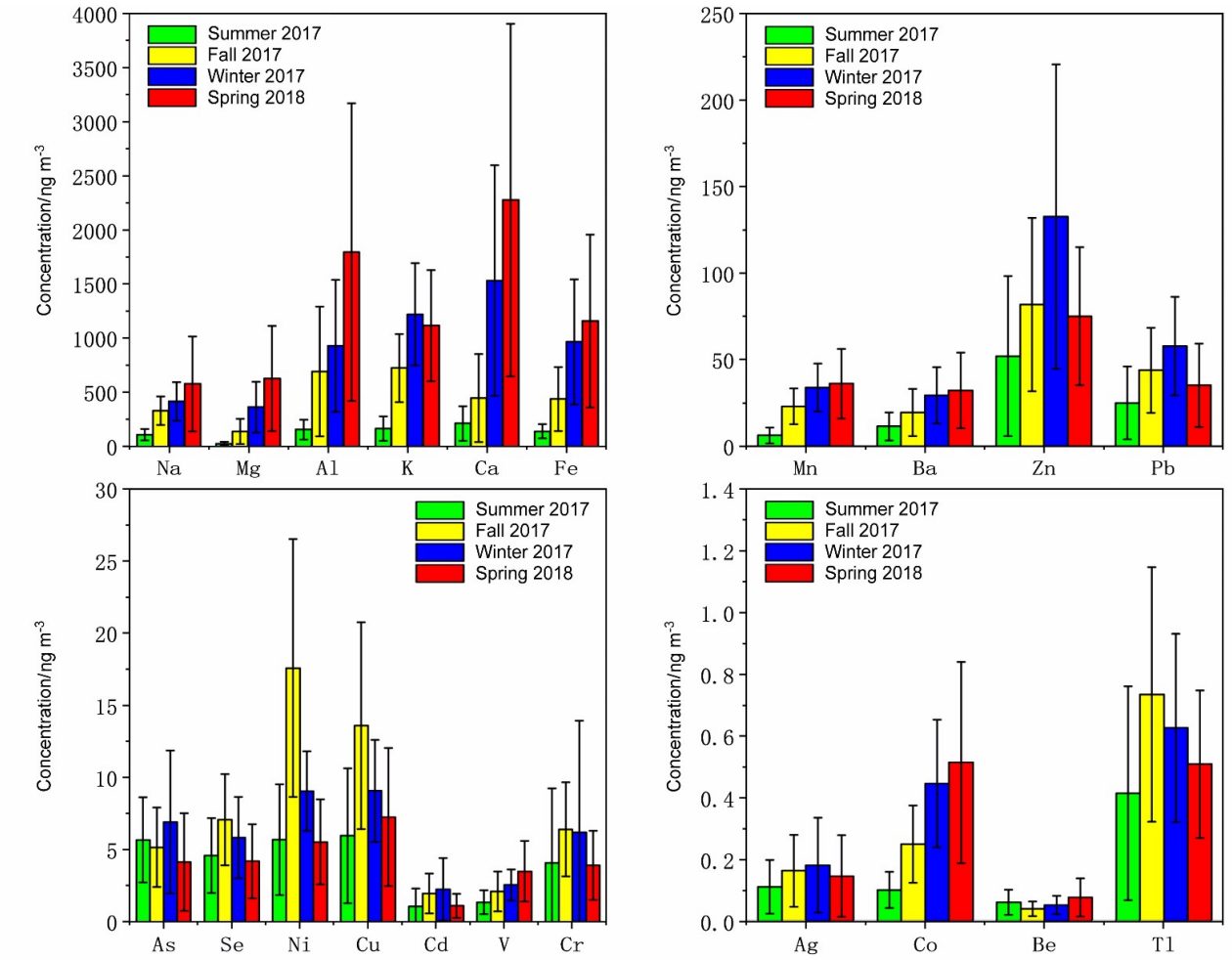

图 7　禹城地区金属元素浓度的季节变化

Fig. 7　Seasonal changes of elemental trace metals concentrations in Yucheng

3.4　大气污染物来源解析

运用 PMF 和 PCA 两种源解析模型对禹城 $PM_{2.5}$ 采样样品中 30 种化学组分（OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-}、K^+、Cl^-、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Cd、Ba、Tl、Pb、Ni、Na、Co、Se、Ag、Ca、Mg、Al、As）进行数据分析。将 $PM_{2.5}$ 水溶性离子含量、碳组分浓度以及元素含量作为浓度矩阵输入模型。对于非缺失值将各个监测数值的 10% 作为该数据的不确定性。对于缺失值采用相邻数值的内插值代替，并用内插值的 20% 作为不确定性。由 PMF 受体模型方法，可以确定禹城地区各季节大气细颗粒物的来源和相对贡献率。由图 8 可知，禹城市 $PM_{2.5}$ 的污染源可以主要分为以下 7 类：

（1）柴油车尾气主要载荷元素为 As、EC2 和 V。As 不仅是燃煤排放的特征元素，同时在柴油车尾气中 As 元素含量丰富，可达到 135 ng m^{-3} 左右（李树文和白汀汀, 2007），而 EC2 通常是柴油车尾气中的重要碳组分（Cao et al., 2005），V 通常是油类产品的添加剂。因此，因子 1 认为是柴油车尾气。

（2）生物质燃烧源以 Cl^- 和 OC1 为主要载荷元素。其中 Cl^- 来源较广，不仅与垃圾、生物质燃烧等活动相关（赵辉等, 2014; 刀谓等, 2015），同时也受燃煤影响较大（马思萌等, 2016）；而 OC1 是生物质燃烧过程中产生的丰富的碳组分。因此，因子 2 认为是生物质燃烧源。

（3）电磁电镀行业以 Cr 和 Ni 为主要载荷元素。有一些研究（王化明等, 2017）发现，Ni 和 Cr 在不锈钢组成成分中的比例分别可以达到 10% 和 20%，同时 Ni 和 Cr 也是制造金属软磁粉芯的重要材料，在站点附近的工业产业园区存在一些生

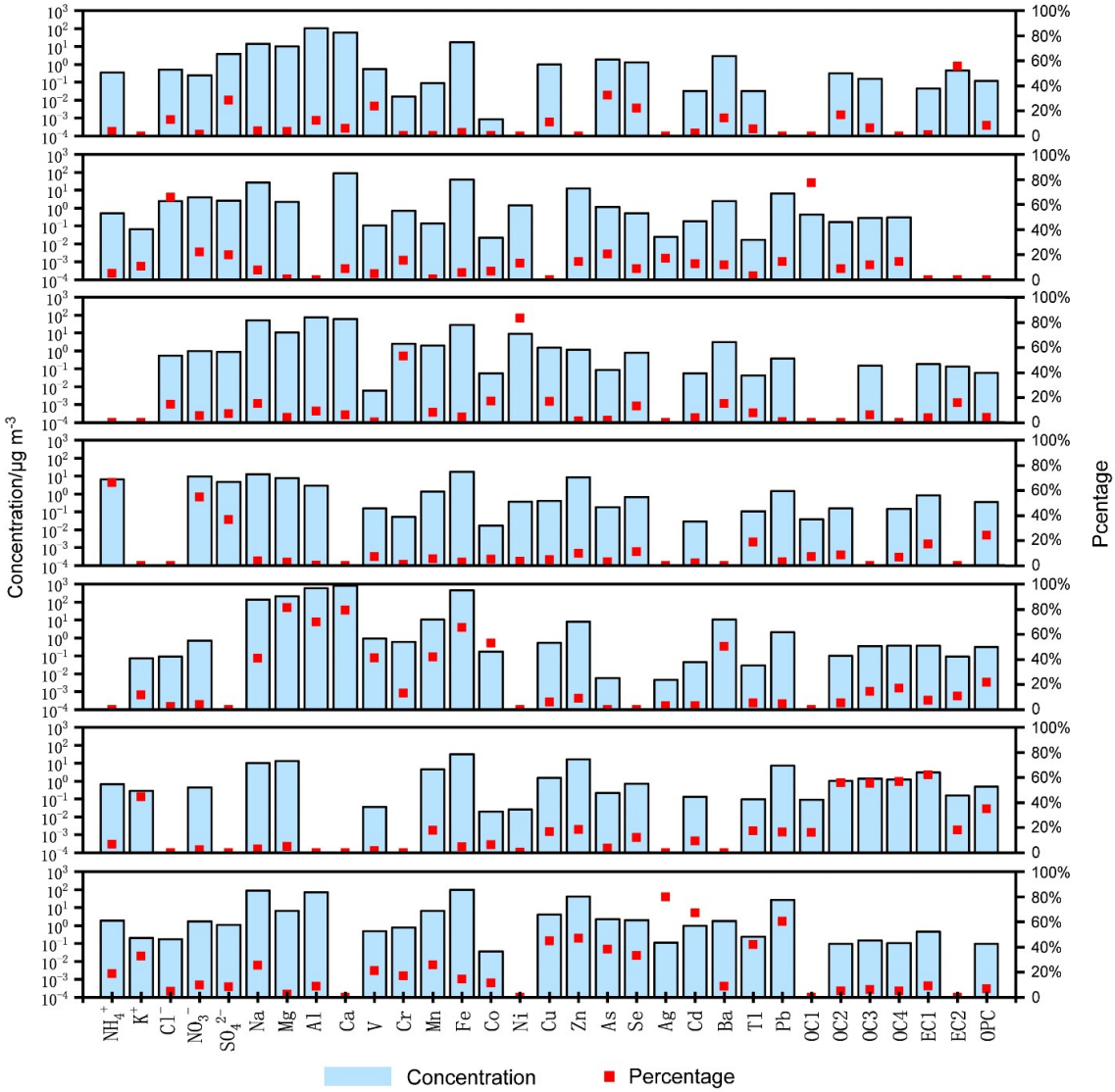

图 8 禹城地区 $PM_{2.5}$ 污染源成分谱图：（a）柴油车尾气；（b）生物质燃烧源；（c）电磁电镀行业；（d）二次污染源；（e）土壤源；（f）燃煤燃油源；（g）道路扬尘源

Fig. 8 Compositional spectrum of $PM_{2.5}$ pollution sources in Yucheng: (a) Diesel vehicle exhaust; (b) biomass combustion source; (c) electromagnetic plating industry; (d) secondary pollution source; (e) soil source; (f) coal-fired fuel source; (g) road dust source

产不锈钢和高磁通磁粉芯的企业，生产过程中很可能造成 Cr、Ni 污染。因此，因子 3 可以反应电磁电镀行业对于该站点的部分影响。

（4）二次污染源主要载荷元素为SO_4^{2-}、NH_4^+和NO_3^-。其中SO_4^{2-}、NH_4^+和NO_3^-属于二次污染物，主要受大气光化学反应影响，由其对应的气态前体物经氧化反应生成。因此，因子 4 认为是二次污染源。

（5）土壤源中 Mg、Fe、Al、Ca、Na、Mn、Ba、Co 为主要载荷元素。其中 Co、Ca、Al、Mg、Na 等金属元素属地壳物质，可能来自于土壤扬尘（Kuang et al., 2004; 张仁健, 2005），Mn 的来源较为广泛，人为来源包括冶金、生产汽油抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰等物质，自然来源主要是土壤排放（谭吉华和段菁春, 2013）。因此，因子 5 认为是土壤源。

（6）燃煤燃油源主要以 OC2、OC3、OC4 和 EC1 为载荷元素。其中 OC2 是燃煤过程中的重要碳组分，而 OC2、OC3、OC4 和 EC1 共同指示为汽油燃烧排放相关的污染源（郑晓伍等, 2018）。因此，因子 6 认为是燃煤燃油源。

（7）道路扬尘源以 Zn、Cd、Ag、TI、Pb、Cu 为主要载荷元素。其中 Pb 来源广泛，可来源于

机动车尾气、冶炼有色金属排放（Liang et al., 2010），Cd 和 Zn 在汽车轮胎生产行业有广泛应用，并且在轮胎磨损和老化的过程中会逐渐释放到环境中（Yeung et al., 2003; Councell et al., 2004），TI、Pb、Ag 三种元素通常来源于工业燃煤过程中排放出来的工业扬尘，且部分其中部分元素常作为汽车合金的添加剂（杨毅红等, 2019），Cu 主要来源于交通排放和冶金过程中产生的灰尘（Yatkin and Bayram, 2007），TI 来源较广，主要来源于地表扬尘，少部分作为金属工业生产的添加剂。因此，因子 7 认为是道路扬尘源。

图 9 为利用两种源解析受体模型即正定矩阵因子法（PMF）和主成分分析法（PCA）的源解析结果，从源解析结果中我们看到，PCA 和 PMF 的源解析都表明：禹城地区一年四季都受到了较强的二次污染源的影响；燃煤燃油源受采暖等影响在冬季的占比达到了最大值；土壤源和道路扬尘源有较强的季节性变化，土壤源表现为春、冬季节高于夏、秋季节，道路扬尘源则在春季和秋季占比较高；电磁电镀行业占比在全年都较为稳定，占比维持在 3%～10% 之间。

两种源解析结果中，主要差别体现在：首先对于道路扬尘和二次污染源，PCA 模型得到的结果无法进行有效区分，是因为在输入参数较多的情况下，道路扬尘的特征元素与代表二次污染源的NO_3^-之间的相关性仍然较高，PCA 方法主要是利用参数之间的相关性并基于最大方差准则来计算主成分矩阵和因子贡献度，因此得到的结果无法有效区分道路扬尘和二次污染源，而 PMF 方法则是直接将样品数据分解为源成分谱矩阵和源贡献矩阵，通过最小二乘法计算使得残差矩阵与不确定度矩阵的比值最小，以此来确定最优解，因此可以较好的区分污染源；其次对于生物质燃烧源而言，PCA 结果中生物质燃烧源占比明显偏低，且在一年四季没有较大变化，而在 PMF 结果中生物质燃烧源存在明显季节性变化，表现为夏、冬季节明显高于春、秋季节。结合禹城地区农作物生长收获时间来看，禹城地区作为华北典型农业区，主要农作物为玉米和小麦，分别于夏季和冬季收获，而在收获季节更有可能出现生物质燃烧的现象，因此结合农作物生长

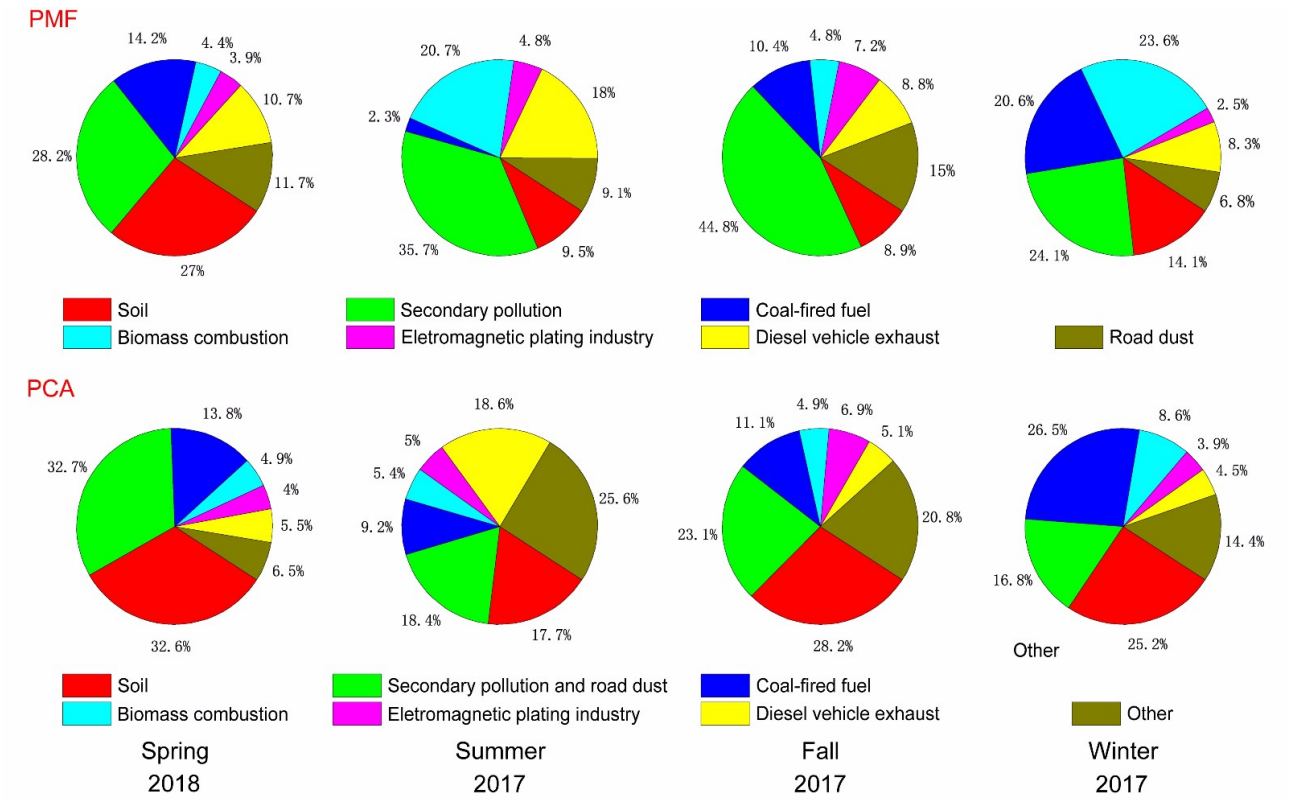

图 9　PCA 和 PMF 源解析季节变化：PMF（上）；PCA（下）

Fig. 9　Seasonal changes in PCA (Principal Component Analysis) and PMF (Positive Matrix Factorization) source analysis: PMF (upper panel); PCA (lower panel)

收获情况可以发现对于生物质燃烧源 PMF 解析出来的结果更为准确。

4 结论

本文通过对华北典型农业区大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 全成分分析与来源解析，对比当前我国在华中和东北农业区已有相关研究发现：

（1）华北农业区 Na、Mg、Fe、Ca 等地壳元素在 $PM_{2.5}$ 中浓度相对较高，$PM_{2.5}$ 中元素成分受较强的土壤源影响。

（2）华北农业区 $PM_{2.5}$ 中二次气溶胶来源显著，农业区受到二次污染的影响。

（3）机动车等交通源对北方农业区 $PM_{2.5}$ 成分贡献也相对较为显著。

（4）华北地区 OC/EC 的比值偏低，二次有机碳对于华北农业区大气污染的影响相对要小。

通过本研究的系统观测分析与对比分析表明，我国华北农业区大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 污染受到华北工业、农业和自然源排放等多重影响，地域特征显著。

参考文献（References）

Akimoto H. 2003. Global air quality and pollution [J]. Science, 302(5651): 1716−1719. doi:10.1126/science.1092666

Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. J. Geophys. Res., 101(D1): 2011−2023. doi:10.1029/95JD01071

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2018. Toxicological profiles information sheet [EB/OL]. https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html. [2018-10-11]

Calvo A I, Alves C, Castro A, et al. 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues [J]. Atmos. Res., 120-121: 1−28. doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.021

Cao J J, Wu F, Chow J C, et al. 2005. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 5(11): 3127−3137. doi:10.5194/acp-5-3127-2005

Cao J J, Shen Z X, Chow J C, et al. 2012. Winter and summer $PM_{2.5}$ chemical compositions in fourteen Chinese cities [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 62(10): 1214−1226. doi:10.1080/10962247.2012.701193

Carter C A, Cui X M, Ding A J, et al. 2017. Stage-specific, nonlinear surface ozone damage to rice production in China [J]. Scientific Reports, 7: 44224. doi:10.1038/srep44224

Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, et al. 2006. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. Geophys. Res. Lett., 33(20): L20815. doi:10.1029/2006GL026966

程渊, 刘保双, 吴建会, 等. 2019. 菏泽市夏季 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子组分污染特征 [J]. 环境化学, 38(4): 729−737. Cheng Y, Liu B S, Wu J H, et al. 2019. Pollution characteristics of water-soluble ions in ambient PM_{10} and $PM_{2.5}$ during summer of 2015 in Heze City [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 38(4): 729−737. doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2018051805

Chow J C, Watson J G, Fujita E M, et al. 1994. Temporal and spatial variations of $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosol in the southern California air quality study [J]. Atmos. Environ., 28(12): 2061−2080. doi:10.1016/1352-2310(94)90474-X

Chow J C, Watson J G, Kuhns H, et al. 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study [J]. Chemosphere, 54(2): 185−208. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.07.004

Councell T B, Duckenfield K U, Landa E R, et al. 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment [J]. Environmental Science & Technology, 38(15): 4206−4214. doi:10.1021/es034631f

刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 2015. 京津冀冬季与夏季 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析 [J]. 环境化学, 34(1): 60−69. Dao X, Zhang L L, Wang C, et al. 2015. Characteristics of mass and ionic compounds of atmospheric particles in winter and summer of Beijing–Tianjin–Hebei area, China [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 34(1): 60−69. doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.01.2014032603

Duan F K, He K B, Ma Y L, et al. 2006. Concentration and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China: 2001–2002 [J]. Science of the Total Environment, 355(1−3): 264−275. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.03.001

Gao Y, Nelson E D, Field M P, et al. 2002. Characterization of atmospheric trace elements on $PM_{2.5}$ particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary [J]. Atmos. Environ., 36(6): 1077−1086. doi:10.1016/S1352-2310(01)00381-8

He L Y, Hu M, Huang X F, et al. 2004. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. Atmospheric Environment, 38(38): 6557−6264. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.08.034

Ho K F, Lee S C, Chan C K, et al. 2003. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong [J]. Atmos. Environ., 37(1): 31−39. doi:10.1016/S1352-2310(02)00804-X

黄晓锋, 赵倩彪, 何凌燕, 等. 2010. 基于气溶胶质谱的二次有机气溶胶识别 [J]. 中国科学: 化学, 40(10): 1550−1557. Huang X F, Zhao Q B, He L Y, et al. 2010. Identification of secondary organic aerosol based on aerosol mass spectrometry [J]. Scientia Sinica Chimica (in Chinese), 40(10): 1550−1557. doi:10.1360/zb2010-40-10-1550

Kuang C, Neumann T, Norra S, et al. 2004. Land use-related chemical composition of street sediments in Beijing [J]. Environmental Science and Pollution Research, 11(2): 73−83. doi:10.1007/BF02979706

李树文, 白汀汀. 2007. 分光光度法测定大气颗粒物和柴油尾气中的砷含量 [J]. 环境工程, 25(2): 78−79. Li S W, Bai D D. 2007.

Directarsenic determination of atmosphere particulates and diesel exhaust by spectrophotometry [J]. Environmental Engineering (in Chinese), 25(2): 78−79. doi:10.3969/j.issn.1000-8942.2007.02.025

Liang F, Zhang G L, Tan M G, et al. 2010. Lead in children's blood is mainly caused by coal-fired ash after phasing out of leaded gasoline in Shanghai [J]. Environmental Science & Technology, 44(12): 4760−4765. doi:10.1021/es9039665

Liang C S, Duan F K, He K B, et al. 2016. Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of $PM_{2.5}$ [J]. Environment International, 86: 150−170. doi:10.1016/j.envint.2015.10.016

马珊. 2019. 丝绸之路甘肃—新疆段沿线城市大气气溶胶物化性质研究 [D]. 兰州大学硕士学位论文. Ma S. 2019. Study on physical and chemical properties of atmospheric aerosols along the Silk Road in Gansu and Xinjiang [D]. M. S. thesis (in Chinese), Lanzhou University.

马思萌, 王丽涛, 魏哲, 等. 2016. 邯郸市 $PM_{2.5}$ 及其化学组分的季节性变化 [J]. 环境工程学报, 10(7): 3743−3750. Ma S M, Wang L T, Wei Z, et al. 2016. Seasonal variation of $PM_{2.5}$ and its chemical compositions in Handan, China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (in Chinese), 10(7): 3743−3750. doi:10.12030/j.cjee.201502068

马笑, 王丽涛, 马思萌, 等. 2017. 邯郸市 $PM_{2.5}$ 成分的时空分布特征及来源 [J]. 环境化学, 36(9): 1932−1940. Ma X, Wang L T, Ma S M, et al. 2017. Spatial and temporal distribution and source analysis of components in $PM_{2.5}$, Handan [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 36(9): 1932−1940. doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2017020102

Paatero P, Tapper P U. 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 5(2): 111−126.

Prahalad A K, Soukup J M, Inmon J, et al. 1999. Ambient air particles: Effects on cellular oxidant radical generation in relation to particulate elemental chemistry [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 158(2): 81−91. doi:10.1006/taap.1999.8701

乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 2017. 北京冬季 $PM_{2.5}$ 中金属元素浓度特征和来源分析 [J]. 环境科学, 38(3): 876−883. Qiao B W, Liu Z R, Hu B, et al. 2017. Concentration characteristics and sources of trace metals in $PM_{2.5}$ during wintertime in Beijing [J]. Environmental Science (in Chinese), 38(3): 876−883. doi:10.13227/j.hjkx.201607144

Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. C_1 through C_{30} organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. Environ. Sci. Technol., 33(10): 1578−1587. doi:10.1021/es980081n

Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C_1–C_{29} organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. Environ. Sci. Technol., 35(9): 1716−1728. doi:10.1021/es001331e

Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C_1–C_{32} organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. Environ. Sci. Technol., 36(6): 1169−1180. doi:10.1021/es0108077

Seguel R, Morales R G E, Leiva M A. 2009. Estimations of primary and secondary organic carbon formation in $PM_{2.5}$ aerosols of Santiago City, Chile [J]. Atmos. Environ., 43(13): 2125−2131. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.029

Sharma S, Brook J R, Cachier H, et al. 2002. Light absorption and thermal measurements of black carbon in different regions of Canada [J]. J. Geophys. Res., 107(D24): 4771. doi:10.1029/2002JD002496

孙杰威. 2016. 城郊结合带农业耕作活动对大气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的影响——以武汉植物园江夏基地为例 [D]. 华中农业大学硕士学位论文. Sun J W. 2016. The influence of farming Ploughing on PM_{10} and $PM_{2.5}$ in the suburbs—A case study of Jiangxia field of Wuhan botanical garden [D]. M. S. thesis (in Chinese), Huazhong Agricultural University.

孙颖, 潘月鹏, 李杏茹, 等. 2011. 京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究 [J]. 环境科学, 32(9): 2732−2740. Sun Y, Pan Y P, Li X R, et al. 2011. Chemical composition and mass closure of particulate matter in Beijing, Tianjin and Hebei megacities, northern China [J]. Environmental Science (in Chinese), 32(9): 2732−2740. doi:10.13227/j.hjkx.2011.09.026

谭吉华, 段菁春. 2013. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议 [J]. 中国科学院研究生院学报, 30(2): 145−155. Tan J H, Duan J C. 2013. Heavy metals in aerosol in China: Pollution, sources, and control strategies [J]. Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences (in Chinese), 30(2): 145−155. doi:10.7523/j.issn.1002-1175.2013.02.001

Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmos. Environ., 29(23): 3527−3544. doi:10.1016/1352-2310(94)00276-Q

United States Environmental Protection Agency. 2016. The clean air act amendments of 1990 list of hazardous air pollutants [EB/OL]. https://www3.epa.gov/airtoxics/orig189.html. [2016-02-24]

Vasilatou V, Diapouli E, Abatzoglou D, et al. 2017. Characterization of $PM_{2.5}$ chemical composition at the Demokritos suburban station, in Athens Greece. The influence of Saharan dust [J]. Environmental Science and Pollution Research, 24(12): 11836−11846. doi:10.1007/s11356-017-8684-3

王化明, 张康, 张星. 2017. X 射线荧光光谱扩展基本参数法测定不锈钢中的多种成分 [J]. 中国无机分析化学, 7(4): 73−79. Wang H M, Zhang K, Zhang X. 2017. Determination of various components in stainless steel with extended basic parameter method using XRF spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry (in Chinese), 7(4): 73−79. doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2017.04.016

魏巍, 张维东. 2019. 青岛市大气颗粒物污染特征及变化规律 [J]. 环境与发展, 31(7): 130, 132. Wei W, Zhang W D. 2019. Characteristics and variation of atmospheric particulate matter pollution in Qingdao [J]. Environment and Development (in Chinese), 31(7): 130, 132. doi:10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2019.07.077

文亮. 2019. 华北典型地区大气细颗粒硝酸盐及气态亚硝酸变化规律与机理研究 [D]. 山东大学博士学位论文. Wen L. 2019.

Variation rules and mechanisms of the atmospheric fine particulate nitrate and gaseous nitrous acid over the North China [D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Shandong University.

吴雪伟. 2019. 东北农业耕作和收割时期大气颗粒物排放特征研究 [D]. 中国科学院大学 (中国科学院东北地理与农业生态研究所) 硕士学位论文. Wu X W. 2019. Characteristics of atmospheric particulate matter emission during agricultural tilling and harvesting in Northeast China [D]. M. S. thesis (in Chinese), Chinese Academy of Sciences (Northeast Institute of Geography and Agroecology).

辛金元, 王跃思, 唐贵谦, 等. 2010. 2008 年奥运期间北京及周边地区大气污染物消减变化 [J]. 科学通报, 55(18): 1937−1944. Xin J Y, Wang Y S, Tang G Q, et al. 2010. Variability and reduction of atmospheric pollutants in Beijing and its surrounding area during the Beijing 2008 Olympic Games [J]. Chinese Science Bulletin, 55(18): 1937−1944. doi:10.1007/s11434-010-3216-2

Xu L L, Chen X Q, Chen J S, et al. 2012. Seasonal variations and chemical compositions of $PM_{2.5}$, aerosol in the urban area of Fuzhou, China [J]. Atmospheric Research, 104. doi:10.1016/j.atmosres.2011.10.017

杨毅红, 贾燕, 卞国建, 等. 2019. 珠海市郊区大气 $PM_{2.5}$ 中元素特征及重金属健康风险评价 [J]. 环境科学, 40(4): 1553−1661. Yang Y H, Jia Y, Bian G J, et al. 2019. Elemental characteristics and health risk assessment of heavy metals in atmospheric $PM_{2.5}$ in a suburb of Zhuhai City [J]. Environmental Science (in Chinese), 40(4): 1553−1661. doi:10.13227/j.hjkx.201808082

姚兰. 2016. 山东典型地区大气 $PM_{2.5}$ 化学组成、来源及二次生成研究 [D]. 山东大学博士学位论文. Yao L. 2016. Chemical compositions, sources and secondary formation of $PM_{2.5}$ in typical areas in Shandong, China [D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Shandong University.

Yatkin S, Bayram A. 2007. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City [J]. Atmospheric Research, 85(1): 126−139. doi:10.1016/j.atmosres.2006.12.002

Yeung Z L L, Kwok R C W, Yu K N. 2003. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) [J]. Applied Radiation and Isotopes, 58(3): 339−346. doi:10.1016/S0969-8043(02)00351-2

张仁健. 2005. 北京春季大气颗粒物元素化学特征和来源解析 [C]//大气气溶胶科学技术研究进展. 南京: 中国颗粒学会. Zhang R J. 2005. Analysis on the chemical characteristics and sources of atmospheric particulates in spring in Beijing [C]//Research Progress of Atmospheric Aerosol Science and Technology (in Chinese). Nanjing: China Academy of Grain.

张国忠. 2015. 华北地区大气干湿沉降及其对农田土壤的影响研究 [D]. 甘肃农业大学硕士学位论文. Zhang G Z. 2015. Atmospheric wet and dry deposition and its impacts on agricultural soils in northern China [D]. M. S. thesis (in Chinese), Gansu Agricultural University.

Zhang F, Wang Z W, Cheng H R, et al. 2015. Seasonal variations and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Wuhan, central China [J]. Science of the Total Environment, 518-519: 97−105. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.054

赵辉, 郑有飞, 吴晓云, 等. 2014. 我国典型区域 $PM_{2.5}$ 化学组分特征及来源解析 [J]. 科学技术与工程, 14(31): 129−135, 154. Zhao H, Zheng Y F, Wu X Y, et al. 2014. $PM_{2.5}$ chemical component characteristics and source apportionment in our domestic typical areas [J]. Science Technology and Engineering, 14(31): 129−135, 154. doi:10.3969/j.issn.1671-1815.2014.31.024

郑晓伍, 陈家灯, 刘子龙, 等. 2018. 石河子市 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳的变化特征与来源解析 [J]. 环境化学, 37(1): 115−122. Zheng X W, Chen J D, Liu Z L, et al. 2018. Characteristics and source apportionment of organic carbon and elemental carbon in $PM_{2.5}$ in Shihezi, Xinjiang, China [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 37(1): 115−122. doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2017042401