基于数值模式的细颗粒物来源解析

陈璞琰¹, 王体健^{1*}, 谢晓栋¹, 汤莉莉², 徐少才³, 王静³

1. 南京大学大气科学学院, 南京 210023;

2. 江苏省环境监测中心站, 南京 210009;

3. 青岛市环境监测中心站, 青岛 266000

* 联系人, E-mail: tjwang@nju.edu.cn

2017-11-02 收稿, 2018-03-14 修回, 2018-03-14 接受, 2018-06-05 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFC0208504, 2016YFC0203303)和国家自然科学基金(91544230, 41575145, 41621005)资助

摘要 传统的颗粒物来源解析是通过受体采样和化学组分分析开展, 该方法主要适用于有限的采样点位和时段. 为了提高颗粒物来源解析结果的时空分辨率, 发展了以数值模式和受体模型相结合的颗粒物来源解析技术. 基于南京大学自主研发的区域大气环境模式(RegAEMS)和基于正定矩阵因子分解法的受体模型(PMF), 以2014年南京青年奥林匹克运动会(简称青奥会)为例, 开展了细颗粒物的来源解析研究. 结果表明, RegAEMS可以较好地模拟南京市PM_{2.5}浓度及其主要化学组分, 与同期基于手工采样分析的结果基本相当. 进一步利用PMF模型计算不同类型排放源的贡献, 发现南京青奥会期间(2014年7~9月)PM_{2.5}的来源依次是二次有机气溶胶(25.9%)、燃煤(16.5%)、硫酸盐(14.5%)、硝酸盐(12.6%)、机动车尾气(12.0%)、扬尘(11.7%)和工业生产(6.9%). 比较发现, 本方法解析出来的PM_{2.5}主要排放源贡献与基于离线采样分析的源解析结果基本一致. 此外, 基于数值模式和受体模型的源解析结果还反映出了青奥会中期电厂燃煤和工业生产的排放对颗粒物的贡献要明显低于青奥会前期和后期, 表明青奥会期间对工业生产和电厂燃煤的污染控制措施起到了有效作用. 本研究所发展的将数值模型和受体模型相结合的颗粒物来源解析方法还可以实现对未来重污染天气下的颗粒物来源贡献分析, 从而为大气重污染应急管控提供科学依据.

关键词 细颗粒物, 来源解析, 受体模型, 区域大气环境模式, 南京青年奥林匹克运动会

颗粒物已成为中国主要城市的首要大气污染物, 影响到日常的生活和生产活动, 大气颗粒物污染越来越受到政府及相关研究部门的高度重视. 认识大气颗粒物的来源, 开展颗粒物来源解析研究是治理大气颗粒物污染的基础. 大气颗粒物来源解析技术是区分和识别大气污染的复杂来源, 并定量分析来源贡献比例的一种科学方法. 传统的颗粒物来源解析方法是基于大气受体采样获得颗粒物样品, 通过离线化学分析获得颗粒物的化学组分, 利用受体模型和源谱数据, 计算不同类型排放源对颗粒物的贡

献. 这种源解析方法需要进行受体和源谱采样以及各类组分的化学分析, 工作量较大, 且适用范围为有限的采样点和有限的时间段.

近年来, 利用在线仪器进行气溶胶颗粒物成分的实时观测被逐渐应用起来^[1~4], 如Wu和Wang^[5]利用在线颗粒物离子检测仪(ambient ion monitor); Dong等人^[6]利用离子色谱分析系统(gas and aerosol collector-ion chromatography systems, GAC-IC); Du等人^[7]利用气溶胶气体监测仪(monitors for aerosols and gases, MARGA); Huang等人^[8]和Sun等人^[9]利用

引用格式: 陈璞琰, 王体健, 谢晓栋, 等. 基于数值模式的细颗粒物来源解析. 科学通报, 2018, 63: 1829–1838

Chen P L, Wang T J, Xie X D, et al. Source apportionment of fine particles based on combined numerical model and receptor model (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1829–1838, doi: 10.1360/N972017-01132

气溶胶质谱(aerosol mass spectrometer, AMS)等. 利用在线颗粒物成分分析数据, 结合示踪粒子法和正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)模型, 可以开展颗粒物的来源解析研究. Sun等人^[10]在对北京冬季的极细颗粒物成分和来源特征研究中利用了气溶胶化学组分监测仪, 给出了高时间分辨率的极细颗粒物(PM₁)浓度和主要二次无机盐(secondary inorganic aerosols, SIA)以及有机气溶胶(organic aerosols, OA)成分的特征, 并结合PMF模型计算了主要有机气溶胶的排放来源贡献, 发现有机气溶胶主要排放源是烃类有机气溶胶(hydrocarbon-like OA)、餐饮类有机气溶胶(cooking OA)、燃煤类有机气溶胶(coal combustion OA)和氧化有机气溶胶(oxygenated OA).

利用在线观测仪器虽然可以获得高时间分辨率的颗粒物成分特征, 但是与传统源解析方法一样存在空间代表性和排放源代表性不足的局限性. 相比之下, 数值模式可以模拟大气颗粒物及其化学组分的浓度, 具有更高的时间精度和更广的空间覆盖性. 为此, 本文发展了将数值模式和受体模型结合进行颗粒物来源解析的新技术, 以提高源解析结果的时空分辨率. 进一步将该方法应用于2014年南京青年奥林匹克运动会(简称青奥会)期间大气颗粒物的来源解析研究, 并与同期基于离线膜采样分析得到的细颗粒物质量和主要化学组分浓度结合化学质量平衡(chemical mass balance, CMB)模型计算得到的来源贡献进行比较, 验证其可靠性, 分析颗粒物来源特征和污染管控成效.

1 方法介绍

1.1 RegAEMS模式

南京大学自主研发的区域大气环境模式系统(RegAEMS)包括了中尺度气象模式和大气环境模式两个部分^[11-13]. 中尺度气象模式采用美国环境预测中心(National Centers for Environmental Prediction, NCEP)和美国国家大气研究中心(National Center for Atmospheric Research, NCAR)等科研机构开发的中尺度预报模式(weather research and forecasting model, WRF). 大气环境模式是一个三维、时变、欧拉型模式, 考虑了影响大气污染物的排放、输送、扩散、沉降、转化等复杂的物理和化学过程. 采用改进的3层阻力模型计算干沉降速度. 气相化学则考虑了60个反应

和30个物种, 包括了大气中的硫化学、氮化学、有机化学和光化学反应. 采用热力学平衡模式ISORROPIA和SORGAM分别描述无机和有机气溶胶化学.

模拟采用4层嵌套方案, 水平分辨率分别为81, 27, 9和3 km. 模式第1层覆盖了整个中国和部分东亚国家, 第4层覆盖整个南京地区. 模拟时段有3段, 分别为2014年7, 8和9月的14~24日, 代表了青奥会的前-中-后期. 模式中分别考虑了工业、农业、电厂、交通和生活5类排放源, 其中前三层采用清华大学开发的中国多尺度排放清单模型(multi-resolution emission inventory for China)^[14], 第4层采用南京市减排控制后的源清单. 基于采样分析得到的颗粒物排放源谱^[15], 给出了不同类型排放源的元素成分比例(表1), 其中农业源不包含颗粒物排放, 所以未在表中列出.

1.2 正定矩阵因子分解模型

正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization,

表1 各类排放源中化学组分比例(%)

Table 1 The ratios of chemical components in each source emission (%)

化学组分	燃烧源	生活源	工业源	移动源
Mg	0.20	0.65	0.51	0.72
Al	2.50	10.56	3.44	6.65
P	0.26	0.40	0.15	0.45
Ca	1.89	0.71	3.56	0.89
V	0.01	0.11	0.02	0.09
Cr	0.02	0.37	0.07	0.33
Mn	0.01	0.01	0.02	0.02
Fe	0.73	0.97	6.75	1.13
Co	0.01	0.02	0.02	0.01
Ni	0.00	0.02	0.01	0.08
Cu	0.01	0.03	0.13	0.03
Zn	0.04	0.10	0.02	0.22
Ga	0.00	0.01	0.00	0.01
As	0.02	0.19	0.04	0.17
Se	0.00	0.01	0.00	0.03
Sr	0.00	0.01	0.00	0.01
Mo	0.04	0.13	0.04	0.18
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.25	0.32	0.03	0.30
Sb	0.14	0.29	0.13	0.21
Ba	0.00	0.07	0.01	0.03
La	0.00	0.04	0.01	0.01
Pb	0.01	0.01	0.01	0.02

PMF)是一种多变量因子分析工具,它将一个含有多个日期、不同组分采样数据矩阵分解为两个矩阵,即源谱分布矩阵和源贡献矩阵,然后依据掌握的源谱分布的信息来决定分解出的源的类型.本文采用的PMF模型版本是EPA PMF5.0,其基本原理如下:

$$X = GF + E, \quad (1)$$

式中,受体样品浓度矩阵(X)是 n 个样品的 m 种组分的浓度($n \times m$); F 为源成分谱矩阵($p \times m$); G 为源贡献矩阵($n \times p$); E 代表残差矩阵($n \times m$).方程可以转化为下式:

$$E = X_{nm} - \sum_{j=1}^p G_{np} F_{pm}, \quad (2)$$

式中, E 、 G 和 F 分别代表残差矩阵、源贡献矩阵和源成分谱矩阵, p 代表不同的来源.

为得到最优的因子解析结果,PMF模型将所有样本残差与其不确定度的和定义为一个“目标函数”(object function) Q ,最终解析得到使目标函数 Q 最小的 G 矩阵和 F 矩阵,如下式:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (E_{ij} / \sigma_{ij})^2, \quad (3)$$

式中, σ_{ij} 代表第 j 个样品中第 i 个化学组分的标准偏差或不确定性.PMF模型中利用最小二乘法进行迭代计算,按照式(2)和(3)的限制条件,不断地分解原始矩阵直至收敛,计算得到正值的源贡献矩阵和源成分谱矩阵.

1.3 化学质量平衡模型

化学质量平衡(chemical mass balance, CMB)^[16-18]模型是开展大气颗粒物来源解析研究,为大气颗粒物污染防治决策提供科学依据的重要技术方法.CMB模型是根据质量平衡原理建立起来的,通过物种丰富度和源贡献的乘积之和来表达环境化学浓度.由此可知受体的总质量浓度就是每一类源贡献浓度值的线性相加,即:

$$C = \sum_{j=1}^J S_j. \quad (4)$$

假设 j 排放源对受体的总质量贡献为 S_j , F_{ij} 为 j 排放源所排出的 i 组分的含量(即排放源成分谱),则在该受体测得的 i 组分的量 C_i 应为各排放源(共 J 个)所贡献的 i 组分的和,即:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \times S_j, \quad i = 1, \dots, I. \quad (5)$$

选定拟合元素和拟合源,当拟合元素的数目(I)

大于或等于拟合源的数目(J)时,根据测得它们在大气中的浓度 C_i 及排放源成分谱 F_{ij} ,可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 :

$$\beta_j = \left(S_j / \sum_{j=1}^J S_j \right) \times 100\%. \quad (6)$$

1.4 新颗粒物源解析方法的基本思路

传统的颗粒物来源解析是基于采样和分析结果展开的,主要途径就是通过受体膜采样法获得大气颗粒物样品,基于离线分析得到的浓度及化学组分,进而利用受体模型计算颗粒物来源贡献.传统的颗粒物来源解析方法已经在国内外广泛开展,但是其基于手工采样和离线化学分析的手段在站点密度、时间精度上都有所欠缺,同时采样和分析工作量大.因此,基于气溶胶质谱等在线成分采样得到的化学组分数数据进行来源解析研究的方法被开发和使用,能够有效弥补传统颗粒物来源解析方法在人工成本、时间精度上的缺陷.然而,在线源解析方法只能针对当下或者过去,无法对未来的颗粒物来源贡献进行预测.当前我国雾霾天气严重,政府要求对重污染水平和来源进行预测,为应急管控和污染治理提供科学依据,因此开展大气颗粒物的预测源解析很有必要.基于空气质量模式计算输出的结果无论在时间精度上和空间覆盖性上都比大多数观测采样更细更广,因此用模式模拟结果结合受体模型进行颗粒物来源解析研究,能够解决时空精度的问题,同时可以预测未来的颗粒物浓度和组分情况,开展颗粒物来源贡献的预报工作.

本文发展了基于数值模式和受体模型结合的颗粒物来源解析方法,其主要思路是将模式中使用的排放源根据各类源谱中化学组分所占颗粒物的比例对应给出排放源中的化学组分排放量,利用区域大气环境模式系统(RegAEMS)模拟大气颗粒物及其化学组分的浓度,以模拟结果作为受体数据,通过受体模型(CMB或PMF)计算颗粒物来源贡献,从而得到高时空精度的颗粒物来源解析结果.

2 结果与讨论

2.1 模拟结果验证

在青奥会期间,南京市多个自动环境监测子站

进行了连续的大气细颗粒物观测,同时段也在南京市区内进行了细颗粒物的采样和化学组分分析^[19],这里选取草场门子站监测数据对细颗粒物浓度及化学组分模拟结果进行验证.表2给出了草场门模拟与观测PM_{2.5}日均和月均浓度的比较,该站点3个月(16~23日)模拟的PM_{2.5}平均浓度为46.5±25.3 μg/m³,观测的PM_{2.5}平均浓度为42.0±21.3 μg/m³,模拟浓度较观测浓度偏高8.1%.从逐日和逐时时间序列(图1)来看,模拟与观测PM_{2.5}浓度及标准差基本一致.通过比较3个月的模拟结果发现,模式可以很好地反映出青奥会中期(8月)PM_{2.5}浓度低于青奥会前期和后期(7和9月)的特征.图2给出了7~9月模拟与观测PM_{2.5}小时浓度值的散点分布图和24 h日变化特征,模拟结果可以反映出细颗粒物浓度日间高、夜间低的特征,同时还能反映出城市地区大气颗粒物在早晚出现两个峰值的特征.

表3给出了2014年7~9月大气颗粒物手工采样分析获得的PM_{2.5}主要化学组分与模拟得到的草场门站点PM_{2.5}主要化学组分进行比较的统计结果.分析发现,细颗粒物中最主要的化学组分是有机碳(OC)、元素碳(EC)等碳质组分、硫酸盐、硝酸盐、铵盐等二次无机盐组分和钙、铝、铁等地壳元素组分.模拟的各类化学组分浓度与观测大体相当,基本能够反映各类化学组分的实际情况.OC模拟结果相对于观测偏低,而铵盐的模拟结果相对于观测偏高,其原因可能是铵盐极易挥发,从采样到分析完成的过程中会造成耗损,导致测量浓度会比实际情况有所偏低,故铵盐模拟结果偏高.

以上比较说明RegAEMS模拟结果基本可信,可以使用模式输出的PM_{2.5}浓度和各类化学组分作为受

表2 2014年南京市草场门PM_{2.5}模拟和观测结果(μg/m³)
Table 2 The modeling and observing concentrations of PM_{2.5} in Caochangmen in Nanjing in 2014 (μg/m³)

日期	模拟	观测	(模拟-观测)/观测(%)
2014-07-16	16.2±3.3	15.2±5.7	6.6
2014-07-17	25.1±13.0	26.0±16.9	-3.3
2014-07-18	107.3±37.6	91.9±25.1	16.8
2014-07-19	73.6±11.3	71.2±10.8	3.4
2014-07-20	67.3±11.5	62.3±18.5	8.0
2014-07-21	74.4±7.4	66.0±12.3	12.8
2014-07-22	74.1±7.1	65.8±10.1	12.7
2014-07-23	34.7±10.5	32.0±9.9	8.3
2014-07平均	59.1±31.8	53.8±28.7	9.9
2014-08-16	33.4±5.5	44.1±7.4	-24.1
2014-08-17	15.3±4.7	22.2±5.9	-30.9
2014-08-18	24.5±6.7	22.8±5.3	7.4
2014-08-19	26.1±5.7	22.8±7.0	14.4
2014-08-20	31.0±6.7	34.3±8.7	-9.5
2014-08-21	42.2±6.3	38.9±5.2	8.5
2014-08-22	45.0±8.7	4.0±8.2	-6.2
2014-08-23	46.7±6.7	46.2±8.7	1.1
2014-08平均	33.0±12.1	34.9±12.5	-5.3
2014-09-16	36.1±8.3	46.7±11.3	-22.7
2014-09-17	36.7±8.6	40.1±6.0	-8.5
2014-09-18	39.4±5.3	31.6±8.0	24.7
2014-09-19	55.0±11.7	53.5±16.3	2.7
2014-09-20	59.8±15.7	55.4±16.9	7.9
2014-09-21	45.2±10.5	32.0±6.5	41.3
2014-09-22	27.8±6.8	29.6±5.7	-5.9
2014-09-23	24.5±7.1	32.9±9.7	-25.7
2014-09平均	40.5±14.9	40.2±14.4	8.1
平均	46.5±25.3	43.0±21.3	8.1

图1 南京青奥会期间(2014年7~9月)PM_{2.5}质量浓度模拟与观测时间序列.(a)逐日时间序列;(b)逐时时间序列
Figure 1 Time series of modeling and observing PM_{2.5} concentrations during the Youth Olympic Games in Nanjing (July to September, 2014). (a) Daily time series; (b) hourly time series

图2 南京青奥会期间(2014年7~9月)模拟和观测结果比较. (a) $PM_{2.5}$ 质量浓度散点分布; (b) 24 h 日变化

Figure 2 Comparison of modeling and observing data during the Youth Olympic Games in Nanjing (July to September, 2014). (a) Scatter diagram of $PM_{2.5}$ concentrations; (b) diurnal variation of $PM_{2.5}$ concentrations

表3 $PM_{2.5}$ 中主要化学组分模拟与观测统计结果($\mu g/m^3$)

Table 3 The modeling and observing concentrations of main chemical components of $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)

月份		Mg	Al	Ca	Fe	Na	Cl	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	EC	OC
2014-07	模拟	0.23	0.51	2.63	0.31	0.26	1.35	3.97	5.29	4.70	2.35	10.79
	观测	0.12	0.44	2.01	0.41	0.20	1.63	1.11	5.00	4.36	2.92	11.23
2014-08	模拟	0.32	1.18	2.29	0.84	0.52	1.01	3.29	5.95	5.60	2.60	9.29
	观测	0.31	0.93	2.46	0.86	0.47	1.47	1.45	6.29	6.14	3.91	11.51
2014-09	模拟	0.10	0.46	1.33	0.23	0.14	1.26	2.52	4.26	1.96	2.12	9.54
	观测	0.10	0.37	1.21	0.26	0.14	1.05	1.0	3.46	1.08	1.97	11.1

体模型输入来进行颗粒物来源解析研究。

2.2 颗粒物来源解析结果验证

利用草场门逐时 $PM_{2.5}$ 质量浓度和主要化学组分作为受体成分数据, 主要化学组分包括Mg, Al, P, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Pb, Na, Cl, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , OC和EC, 结合PMF模型计算出各类排放源的贡献(下文简称基于模式的源解析结果)。将基于数值模式和受体模型相结合的源解析结果, 与青奥会期间在南京市开展的基于离线膜采样分析结合CMB模型计算得到的各类排放源贡献(下文简称基于观测的源解析结果)进行比较验证(如图3所示)。

南京青奥会期间, 基于模式的源解析结果平均情况中细颗粒物的主要来源依次是二次有机气溶胶(SOA), 贡献为25.9%; 燃煤, 贡献为16.46%; 硫酸盐, 贡献为14.54%; 硝酸盐, 贡献为12.56%; 机动车尾气, 贡献为12.03%; 扬尘, 贡献为11.67%; 工业生产, 贡献为6.85%。基于观测的源解析结果中, 主要

来源依次是二次有机气溶胶(SOA), 贡献为30.2%; 硫酸盐, 贡献为18.6%; 燃煤, 贡献为14.5%; 扬尘, 贡献为13.8%; 机动车尾气, 贡献为10.0%; 硝酸盐, 贡献为9.8%; 工业生产, 贡献为3.1%。可以看出, 两种方法给出的结果大体一致, 最主要的三大类排放源均为二次有机气溶胶(SOA)、燃煤和硫酸盐, 且工业生产对 $PM_{2.5}$ 的排放贡献最低。与基于观测的源解析相比, 基于模式的源解析得到的硝酸盐贡献偏高, 可能原因是, 在离线采样分析过程中硝酸铵易挥发导致损耗。

2.3 青奥会不同时期 $PM_{2.5}$ 来源贡献特征

从图3可以看出, 青奥会期间二次气溶胶(SOA、硫酸盐和硝酸盐)的贡献之和可以超过50%, 二次无机气溶胶(硫酸盐与硝酸盐)的贡献最大, 达到27.1%, 其次是SOA的贡献, 达到25.9%; 第三位的贡献来自于燃煤, 可以达到16.46%, 表明青奥会期间, 夏季强太阳辐射和高温导致的二次颗粒物生成是 $PM_{2.5}$ 最主要的来源贡献, 且燃煤对细颗粒物也具有明显的

图3 青奥会期间(2014年7~9月)基于模式和基于观测的PM_{2.5}来源解析结果。(a) 基于模式的源解析结果;(b) 基于观测的源解析结果

Figure 3 Source contributions of modeling and observing PM_{2.5} during the Youth Olympic Games in Nanjing (July to September, 2014). (a) Source contributions based on modeling; (b) source contributions based on observing

贡献。

进一步分析了青奥会前-中-后期各类排放源对PM_{2.5}的贡献,结果如图4所示。可以看出,二次有机气溶胶(SOA)、机动车尾气和工业生产对PM_{2.5}的贡献比例在青奥会中期小于青奥会前期和后期;硫酸盐和硝酸盐对PM_{2.5}的贡献比例在青奥会中期大于青奥会前期,与青奥会后期大体相当;燃煤和扬尘对PM_{2.5}的贡献比例在青奥会中期大于青奥会前期和后期,而燃煤在青奥会前-中-后期的贡献比例大体一致。

表4给出了青奥会前期、中期和后期各类主要排放源对PM_{2.5}的浓度贡献水平,各类排放源的贡献浓度均表现为7月>9月>8月的特征,在青奥会前期(7月)减排控制措施已经开始实施,主要工业企业和电厂减排力度在40%左右,青奥会开始后(8~9月)主要工业企业和电厂减排力度进一步加强,达到50%~60%,本文中使用的排放源清单是减排后的,因此能够反映出青奥会前-中-后的排放特征。最主要的能够反映出燃煤和工业生产活动的浓度贡献水平在青奥会期间(5.62和1.41 μg/m³)要明显低于青奥会前期(9.33和4.91 μg/m³)和青奥会后期(7.27和3.03 μg/m³),说明在青奥会期间工业生产活动减排的措施起到了明显的效果。有效的减排措施也会减少燃煤和工业活动排放的其他大气污染物水平,诸如二氧化硫、氮氧化物和挥发性有机物(VOCs),因此硫酸盐、硝酸盐和二次有机气溶胶(SOA)的贡献在青奥会中期较前期和后期有所降低。

2.4 南京PM_{2.5}来源贡献的时空特征

利用RegAEMS模拟的南京市9个环境监测国控

点(玄武湖、瑞金路、中华门、山西路、草场门、迈皋桥、仙林、奥体、浦口)PM_{2.5}质量浓度及化学组分作为受体数据,结合PMF模型计算得到青奥会期间南京市不同地点的PM_{2.5}来源贡献特征,结果如图5所示。可以看出,不同类型排放源在不同站点的源解析结果贡献顺序基本保持一致,但贡献比例不尽相同,能够反映出城市不同功能区的特征。燃煤排放9个站点的贡献中以浦口的贡献最大,可以达到26.64%,在玄武湖的贡献最小,仅为9.66%。与之类似地,工业生产的贡献也以浦口的贡献最大,可以达到12.99%,在市区多个站点的贡献均较小,如在玄武湖的贡献仅为3.01%,这与模式给的排放源清单分布中,燃烧源和工业源在南京北部工业区较为集中相符合,能够反映出浦口所代表的城市工业区域的特征。机动车尾气排放9个站点的贡献中以山西路最大,可达18.00%,在浦口最小,仅为4.14%,机动车尾气在9个站点的分布反映出机动车流量在城市中心区域(山西路、玄武湖、草场门、中华门)较大,而在城市郊区(仙林、浦口)贡献较小的特征。在各个站点也能基本反映出以二次有机气溶胶、硫酸盐、硝酸盐为主的二次生成对PM_{2.5}的贡献占据所有贡献的主要部分。

对各类排放源的日变化特征(图6)进行分析发现,二次有机气溶胶表现出单峰结构,在正午其贡献浓度达到最大值,为18.6 μg/m³,在夜间及凌晨处于低值区;与之相似的是,燃煤和工业生产也表现出单峰结构,在正午其贡献浓度达到最大值,分别为13.4和5.2 μg/m³,在夜间和凌晨降低,这也与工业生产活动时间相吻合;扬尘贡献日变化体现出上午增加,并于

图 4 南京青奥会前-中-后期各类排放源贡献。(a) 青奥会前期;(b) 青奥会期间;(c) 青奥会后期

Figure 4 Source contributions of modeling $PM_{2.5}$ before-during-after the Youth Olympic Games (YOG) in Nanjing. (a) Before the YOG; (b) during the YOG; (c) after the YOG

正午达到最大值,可以达到 $9.6 \mu g/m^3$,而在下午降低,在17时达到最小值($2.3 \mu g/m^3$)的特征;硫酸盐和硝酸盐均表现出单峰结构,但日变化特征有明显差

别,硫酸盐在日间升高,直至14时达到最大值($10.8 \mu g/m^3$),后一直维持高值到18时,随后夜间降低,这是由于午后日照最强,光化学反应最强,导致二次气溶胶生成增多造成的;硝酸盐表现出与硫酸盐相反的日变化规律,其在日间浓度贡献维持在较低水平,尤其是正午时浓度贡献最低($1.6 \mu g/m^3$),在凌晨1时达到浓度峰值为 $13.5 \mu g/m^3$. 机动车尾气排放贡献有明显的早晚双峰特征,在8~10时有一个次峰值,在17~19时有一个主峰值,可以达到 $6.9 \mu g/m^3$,这明显与城市地区早晚上下班高峰相对应。

各类排放源的日变化贡献特征明显,二次有机气溶胶的贡献最大,工业生产的贡献最小.在午夜至凌晨,排放源贡献的大小依次是硝酸盐、SOA、燃煤、机动车尾气、扬尘、硫酸盐和工业生产.在此期间,硝酸盐的贡献开始明显降低,其他各类排放源的贡献浓度变化比较平稳,变化不大,且其他各类排放源在凌晨这段时间内处于全天的低值区.在8~10时可以看到SOA、燃煤、扬尘和机动车尾气的贡献有明显的上升.从11~14时之间,硫酸盐的贡献浓度呈明显上升态势,并在午后成为最大的排放贡献来源.14时之后,硫酸盐对于 $PM_{2.5}$ 的浓度贡献明显降低.工业生产对 $PM_{2.5}$ 贡献的日变化相对平稳,最大值出现在12时,最小值出现在22时。

3 结论

发展了一种基于数值模式和受体模型相结合的颗粒物来源解析方法,利用南京大学区域大气环境模式(RegAEMS)结合受体模型(PMF),以南京青奥会为例开展了 $PM_{2.5}$ 来源解析研究.主要结果如下:

(1) 利用RegAEMS模式结合PMF模型计算得到青奥会前-中-后期(2014年7~9月)细颗粒物的主要来源贡献,主要的排放源贡献依次是二次有机气溶胶SOA(25.9%)、燃煤(16.5%)、硫酸盐(14.5%)、硝酸盐(12.6%)、机动车尾气(12.0%)、扬尘(11.7%)和工业生产(6.9%).可见,二次气溶胶对细颗粒物的贡献达到53%,燃煤对细颗粒物有明显贡献。

表 4 基于模式的细颗粒物来源贡献结果($\mu g/m^3$)

Table 4 The contributions of source emissions based on modeling ($\mu g/m^3$)

月份	燃煤	工业生产	扬尘	机动车尾气	硫酸盐	硝酸盐	SOA	各排放源总和
2014-07	9.33	4.91	7.54	9.15	6.96	6.74	14.48	59.11
2014-08	5.62	1.41	4.89	3.50	5.47	4.31	7.79	32.99
2014-09	7.27	3.03	5.16	5.32	6.43	5.55	11.45	44.21

图5 不同站点各类排放源对PM_{2.5}贡献特征Figure 5 Source contributions of modeling PM_{2.5} at different sites in Nanjing 图6 不同排放源对PM_{2.5}贡献率的日变化特征Figure 6 Diurnal variation of source contributions of modeling PM_{2.5}

(2) 将青奥会前-中-后时期的颗粒物源解析结果与基于离线采样分析和CMB模型计算的源解析结果进行比较,发现两种方法解析出来的各类主要排放源的贡献顺序基本保持一致,主要排放源的贡献率大体相当。

(3) 相对于青奥会前期和后期,青奥会中期燃煤、工业生产和扬尘等对颗粒物的浓度贡献都有所降低,反映针对电厂燃煤、工业生产以及建筑施工开展的大气污染管控措施起到了有效作用。

研究表明,基于数值模式和受体模型的颗粒物来源解析方法解决了传统颗粒物源解析时空分辨率较低的问题,可以应用于对颗粒物浓度水平和来源贡献的预测。该方法在针对重污染的预测预报和应急管控方面具有较强的应用价值。

致谢 感谢台湾章嘉企业有限公司在颗粒物源解析方面的技术支持。

参考文献

- 1 Huang X F, Zhao Q B, He L Y, et al. Identification of secondary organic aerosol based on aerosol mass spectrometry (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2010, 40: 1550–1557 [黄晓锋, 赵倩彪, 何凌燕, 等. 基于气溶胶质谱的二次有机气溶胶识别. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 1550–1557]
- 2 Huang Z X, Li M, Li L, et al. Progress in research of single particle aerosol mass spectrometry (in Chinese). *J Shanghai Univ (Nat Sci)*, 2011, 17: 562–566 [黄正旭, 李梅, 李磊, 等. 单颗粒气溶胶质谱仪研究进展. *上海大学学报(自然科学版)*, 2011, 17: 562–566]
- 3 Li L, Tan G B, Zhang L, et al. Analysis of diesel exhaust particles using single particle aerosol mass spectrometry (in Chinese). *Chin J Anal Chem*, 2013, 41: 1831–1836 [李磊, 谭国斌, 张莉, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱仪分析柴油车排放颗粒物. *分析化学*, 2013, 41: 1831–1836]
- 4 Zhang Y M, Sun J Y, Zhang X Y, et al. Application of aerosol mass spectrometer in the characterization of ambient aerosol (in Chinese). *Phys Test Chem Anal B: Chem Anal*, 2011, 47: 1371–1376 [张养梅, 孙俊英, 张小曳, 等. 气溶胶质谱仪在大气气溶胶特征研究中的应用. *理化检验: 化学分册*, 2011, 47: 1371–1376]
- 5 Wu W S, Wang T. On the performance of a semi-continuous PM_{2.5} sulphate and nitrate instrument under loadings of particulate and sulphur dioxide. *Atmos Environ*, 2007, 41: 5442–5455
- 6 Dong H B, Zeng L M, Hu M, et al. Technical note: The application of an improved gas and aerosol collector for the ambient air pollutants in China. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 10519–10533
- 7 Du H, Kong L, Cheng T, et al. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. *Atmos Environ*, 2011, 45: 5131–5137
- 8 Huang X F, He L Y, Hu M, et al. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 8933–8945
- 9 Sun Y L, Zhang Q, Schwab J J, et al. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 2215–2227
- 10 Sun Y, Wang Z, Fu P, et al. The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China. *Atmos Environ*, 2013, 77: 927–934
- 11 Wang T J, Hu Z Y, Xie M. Atmospheric sulfur deposition onto different ecosystems over China. *Environ Geochem Health*, 2004, 26: 169–177
- 12 Deng J J. Study on the formation mechanism and forecasting methodology on haze weather in Yangtze River Delta (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2011 [邓君俊. 长三角地区霾天气形成机理和预报方法研究. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2011]
- 13 Zhu J L, Wang T J, Deng J J, et al. An emission inventory of air pollutants from crop residue burning Yangtze River Delta region and its application in simulation of a heavy haze weather process (in Chinese). *Acta Sci Circumst*, 2012, 32: 3045–3055 [朱佳雷, 王体健, 邓君俊, 等. 长三角地区秸秆焚烧污染物排放清单及其在重霾污染天气模拟中的应用. *环境科学学报*, 2012, 32: 3045–3055]
- 14 Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmos Environ*, 2009, 9: 5131–5153
- 15 Chen P, Wang T, Dong M, et al. Characterization of major natural and anthropogenic source profiles for size-fractionated PM in Yangtze River Delta. *Sci Total Environ*, 2017, 598: 135–145
- 16 Coulter C T. EPA-CMB8.2 User's Manual, EPA-452/R-04-011. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2004
- 17 Watson J G, Cooper J A, Huntzicker J J. The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmos Environ*, 1984, 18: 1347–1355
- 18 Watson J G. Overview of receptor model principles. *J Air Pollut Contr Assn*, 1984, 34: 619–623
- 19 Chen P, Wang T, Lu X B, et al. Source apportionment of size-fractionated particles during the 2013 Asian Youth Games and the 2014 Youth Olympic Games in Nanjing, China. *Sci Total Environ*, 2017, 579: 860–870

Summary for “基于数值模式的细颗粒物来源解析”

Source apportionment of fine particles based on combined numerical model and receptor model

Pulong Chen¹, Tijian Wang^{1*}, Xiaodong Xie¹, Lili Tang², Shaocai Xu³ & Jing Wang³

¹ School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

² Environmental Monitoring Center of Jiangsu, Nanjing 210009, China;

³ Environmental Monitoring Center of Qingdao, Qingdao 266000, China

* Corresponding author, E-mail: tjwang@nju.edu.cn

In recent years, atmospheric particulate matter has become the primary air pollutant in most cities of China. In order to support an efficient control for particles reduction, it is of great importance to investigate the contribution of different sources to particulate matter. Source apportionment has been a conventional technique for seeking the emission sources of particulate matter. There are many ways to investigate the source of particles, such as receptor models, emission inventories, trajectory analysis, dispersion models, photochemical models and source models. Receptor models were shown to be an effective tool for source apportionment. As one of the most popular receptor models, the Positive Matrix Factorization (PMF) model estimates the sources contribution rate based on chemical characteristics of particulate samples. Traditionally, apportioning various sources of particulate matter is mainly through offline chemical composition analysis in combination with measurements in receptor regions. This method is limited by observational periods and locations and is applicable only for historical events. So researches on the source apportionment of PM_{2.5} with high spatial and temporal resolution in urban scale would be of great significance to control air pollution scientifically and improve urban air quality. The aim of this paper is to develop a source apportionment method of fine particulate matter based on a combination of numerical air quality model and receptor model. This method will simulate the chemical components of fine particulate matter accurately and evaluate the source contributions quantitatively at the same time. In this study, a new method is developed based on a numerical model (RegAEMS model) and a receptor model (PMF) to enhance the temporal and spatial resolutions of apportioning particulate matter sources. This method is applied to the period during the Youth Olympic Games (YOG) in Nanjing for apportioning fine particulate matter sources. With RegAEMS, the concentrations of PM_{2.5} and its main chemical compositions are simulated. We find that the simulations agree well with the results from the offline chemical composition analysis. Using PMF model, the components of fine particulate matter during the 2014 YOG (July to September) are identified, which include secondary organic aerosols (25.9%), combustion dust (16.5%), secondary sulfate aerosols (14.5%), secondary nitrate aerosols (12.6%), vehicle exhaust (12.0%), dusts (11.7%), and industrial activities (6.9%). Such results are in good agreement with sampling measurements. This study suggests that the contributions from combustion dust and industrial activities are lower during YOG than before and after YOG, indicating that the control measures of industrial activities during YOG are effective in reducing air pollution. This study suggests that integrated numerical modeling and receptor modeling can effectively assess contributions of different pollution sources, and thus be useful to source apportionments of heavy pollution events, providing scientific basis for emergency controls of air pollution. This finding will be useful for the local government to create efficient control strategies to reduce emissions of different sources of PM_{2.5}.

fine particulate matter, source apportionment, receptor model, RegAEMS model, Youth Olympic Games in Nanjing

doi: 10.1360/N972017-01132