

利用 ME-2 模型提升 PM_{2.5} 源解析效果

申航印,何凌燕,林理量,江家豪,高茂尚,黄晓锋* (北京大学深圳研究生院环境与能源学院,城市人居环境科学与技术重点实验室,广东 深圳 518055)

摘要: 为探讨 ME-2 模型控制旋转对传统 PMF 模型源解析效果的提升作用,于 2017 年 9 月 10 日~2018 年 8 月 29 日在深圳北部某工业区开展 PM_{2.5} 采样,共获得 153 套样品.对 PM_{2.5} 中 31 种化学组分进行了分析,筛选出 17 个物种输入模型运算.2018 年深圳北部工业区大气 PM_{2.5} 年均浓度为 32.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,利用 PMF 模型初步识别出 9 个因子,分别为二次硫酸盐、二次硝酸盐、老化海盐、土壤扬尘、工业排放、燃煤、生物质燃烧、船舶排放和机动车,PMF 输出结果中“混合因子”问题显著.基于 PMF 解析结果及获得的先验信息,在 ME-2 模型中建立 4 个限制源谱进一步解析,结果表明,与 PMF 模型相比,ME-2 结果的示踪物在源中分配更集中,对示踪物浓度与相应源贡献的时间序列也提供了更好的拟合效果.二次硝酸盐、老化海盐、工业排放源在 PMF 模型中被高估了 9%~51%,而二次硫酸盐、燃煤和生物质燃烧源被低估了 19%~40%.本研究 ME-2 解析结果比 PMF 更具有环境和统计学意义,为污染防治提供了更精确的控制指向.

关键词: PM_{2.5}; 正定矩阵因子分解法(PMF); 多元线性模型(ME-2); 源解析; 混合因子

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)09-3682-09

Improved PM_{2.5} source apportionment results using the multilinear engine (ME-2) model. SHEN Hang-yin, HE Ling-yan, LIN Li-liang, JIANG Jia-hao, GAO Mao-shang, HUANG Xiao-feng* (School of Environment and Energy, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China). *China Environmental Science*, 2019,39(9): 3682~3690

Abstract: In order to test the improvement of source apportionment of PM_{2.5} using the ME-2 model on unconstrained PMF analyses, a total of 153 daily PM_{2.5} samples were collected continuously from September 10, 2017 to August 29, 2018 at an industrial site in northern Shenzhen. The concentrations of 31 chemical compositions were determined, 17 of which were selected for model iteration. The annual mean concentration of PM_{2.5} at the industrial site was 32.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and nine sources of PM_{2.5} were identified by a prior PMF run, which were secondary sulfate, secondary nitrate, aged sea salt, soil dust, industrial emissions, coal combustion, biomass burning, ship emissions and vehicle emissions. However, the apportionment with PMF yielded mixed factors. Based on the PMF results and priori information obtained, four constrained factor profiles were input into the ME-2 model as a rotational control technique for model simulation. Compared to the PMF solution, tracers were more concentrated in source profiles of ME-2 results, and the ME-2 iteration provided a more significant fitting for time series of tracer concentrations and corresponding source contributions. Secondary nitrate, aged sea salt and industrial emissions were overestimated by 9% to 51% in the PMF results, while secondary sulfate, coal combustion and biomass burning were underestimated by 19% to 40%. The ME-2 result was found to be more environmentally and statistically significant than that of PMF and it could provide a more accurate scientific basis for pollution prevention and control at the same time.

Key words: PM_{2.5}; positive matrix factorization (PMF); multilinear engine (ME-2); source apportionment; mixed factor

PM_{2.5} 作为大气环境中的重要污染物,其来源复杂,主要包括一次源与二次源.目前,PM_{2.5} 的源解析方法包括受体模型法、源清单法和扩散模式模拟法等^[1],其中受体模型法由于无需追踪颗粒物传输过程、评估排放源的排放因子和活动水平,而在国内外相关研究中最为常用^[2-3].受体模型中,美国 EPA 推荐使用的有 CMB、PMF 和 UNMIX 模型^[4],其中 CMB 需要依赖本土源成分谱信息,而 PMF 不受此限制,同时它可将二次组分与源联系起来,并提供了非负限制,已广泛应用于国内外大气环境源解析研究^[5],但

PMF 其对输入的样本数量有一定要求,且存在“混合因子”问题^[6-7].而 ME-2 模型基于 PMF 模型开发,可用已知信息增强对矩阵旋转的控制,为解决 PMF 模型存在的问题提供了可能性,近年来已成为源解析技术研究的前沿^[8-11].目前国内 ME-2 模型的源解析应用多与 AMS/ACSM 结合^[10,12-13],也有部分学者

收稿日期: 2019-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91744202);深圳市科技计划资助项目(JCYJ20170412150626172)

* 责任作者,教授, huangxf@pku.edu.cn

进行了 PAHs、黑碳气溶胶、在线 PM_{2.5} 组分和手工离线 PM_{2.5} 的 ME-2 源解析尝试^[14-17],然而与 PMF 模型相比其应用案例仍很少。

深圳作为我国珠三角核心城市之一,经过多年大气污染防治措施的推行,PM_{2.5} 浓度已逐步下降至较低水平^[18],其进一步下降面临挑战,这对 PM_{2.5} 源解析的准确性提出了更高要求。同时,近年来由于城市中心区居住成本的增加,人口居住出现郊区化趋势^[19],城市郊区细颗粒物来源复杂,针对城郊工业区展开有效的 PM_{2.5} 源解析研究具有重要价值。目前,多数针对 PM_{2.5} 的源解析研究只针对部分月份或时间段^[20],普遍使用 CMB 或 PMF 等模型,存在“混合因子”问题。本研究基于 ME-2 模型,对深圳北部某工业区大气 PM_{2.5} 开展系统的化学分析和来源解析,并对因子廓线进行探索和限制,借此探讨利用 ME-2 模型加强旋转控制后对 PMF 模型 PM_{2.5} 源解析效果的提升作用。

1 仪器与方法

1.1 PM_{2.5} 采样与分析

本研究的采样点在深圳北郊工业区的某学校内,周围 200m 内无明显局地污染源,可代表典型的城郊工业区环境。该点位颗粒物污染相对较重,PM_{2.5} 源的成分较为复杂,“混合因子”问题可能会相对显著,便于分析 ME-2 模型对因子限制的效果。研究使用美国 Thermo Partisol 2300 四通道采样器进行 PM_{2.5} 样品采集,设备架设在学校内某四层教学楼楼顶,4 个通道中 2 个通道配备特氟龙膜,采样流量为 16.7L/min,另外 2 个为石英膜,流量为 10L/min。于 2017 年 9 月 10 日~2018 年 8 月 29 日期间,对深圳工业区大气 PM_{2.5} 开展全年隔日采样,每次采样时长为 24h,全年共获得有效样品 153 套。

采样前后分别在超净室内(温度 20℃,相对湿度 50%保持 24h 以上)用百万分之一精度天平对特氟龙膜进行称重,做差得到 PM_{2.5} 的日均质量浓度。一个通道的特氟龙膜样品用超纯水在超声波水浴中提取后,用离子色谱仪(美国戴安 ICS-2500)分析其中的水溶性无机离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和 Cl⁻等),另一个通道的特氟龙膜样品用于 24 种金属元素的 ICP-MS 仪(德国耶拿 aurora M90)分析。石英膜样品进行有机碳(OC)和元素碳(EC)的热/光碳分析仪(美

国 DRI 2001A)分析,其中将分析出的有机碳质量乘以经验常数 1.8 获得有机物(OM)质量^[21-22]。

1.2 源解析技术方法及输入矩阵

PMF(正定矩阵因子分解法)模型作为一种多元因子分解工具,可将分析得到的样品物种浓度矩阵 X 分解为 2 个非负常数矩阵 G (因子贡献矩阵)和 F (因子廓线矩阵),并得到一个残差矩阵, E 为测量值与模型拟合值之间的差值,见式 1。基于样品浓度的不确定度值,PMF 模型的原理是通过最小二乘法进行拟合,使目标函数 Q 最小(式 2),从而得到模型的最优解^[23-24],其中 e_{ij} 代表残差矩阵中第 i 个样品第 j 个物种浓度的拟合残差, u_{ij} 是对应测量物种的不确定度。

$$X=G \times F+E \quad (1)$$

$$Q=\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (e_{ij} / u_{ij})^2 \quad (2)$$

ME-2 模型(多元线性模型)由 Paatero 基于 PMF 模型开发,以解决 PMF 模型的“混合因子”问题。其基本原理和方程与 PMF 相同[式(1)和(2)],区别在于 ME-2 模型加强了对旋转的控制,在解决 PMF 问题时,可将获得的已知信息(因子廓线的已知行或因子贡献的已知列)添加到模型的限制之中^[25],同时仍可得到相同数学质量的解^[10,26]。选中的一个或多个因子可以被整体添加或删减,而无需改变整个输出矩阵,这既避免了 PMF 旋转的盲目性,也避免了 CMB 对本地源谱的完全依赖,增加了解的探索空间。ME-2 的旋转控制技术中,可通过输入一个或多个因子廓线或因子贡献时间序列,并附加一个约束(a 值),从而实现对于 F 或 G 矩阵的整体或部分限制, a 值大小决定了输出的 F 或 G 矩阵所允许相对于输入矩阵的变化程度,见式(3),以 F 矩阵为例, f 代表矩阵 F 的行, j 介于 0 和物种数之间。

$$f_{j, \text{solution}} = f_j \pm a \cdot f_j \quad (3)$$

此外,ME-2 模型也可以灵活地只针对因子廓线中的部分元素进行限制,如将其限制为 0 等,而因子中剩余的其它元素不受限制,从而约束合理的环境信息。

为确定用于模型解析的物种浓度矩阵,需先进行输入物种的筛选。本研究将物种浓度低于检出限占比超过 40%、浓度数据与其它所有物种具有低相关性、浓度低且无源指示作用的物种不纳入模型运算,最终筛选出 17 个物种(OM、EC、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、

NH_4^+ 、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Ni、Fe、Zn、Cd 和 Pb)输入模型, 占有测量组分总质量的 99.5%.

物种不确定度 u_{ij} 通过式(4)进行估算, 其中 x_{ij} 为浓度数据矩阵中的物种浓度, k_j 为物种误差分数, 一般取值为 5%~30%.

$$u_{ij}=k_jx_{ij}$$

(4)

经测试, 本研究中物种不确定度的误差分数设置为 20%, 部分物种的误差分数根据模型运行结果进一步扩大或缩小, 当物种的模型拟合残差较大时, 适当扩大该物种误差分数以减小其对模型拟合的影响. 当某源的示踪物种在各源中分配过于分散而影响该源的判定时, 适当缩小该示踪物种的不确定度, 以获得更合理的结果. 当组分的浓度低于检测限

(L)时, 浓度值统一以 $1/2L$ 代替, 相应的不确定度被设定为 $4L$ ^[27].

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成及时间变化

深圳北部工业区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 全年观测表明, 该点 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度为 $32.3\mu\text{g}/\text{m}^3$, 有机物(OM)是 $\text{PM}_{2.5}$ 中首要组分, 占总质量的 38.5%(见图 1a), 表明该点大气中有机物污染特征显著; 其次, 硫酸根(SO_4^{2-})、铵根(NH_4^+)、硝酸根(NO_3^-)、元素碳(EC)和氯离子(Cl^-)对总质量分别贡献了 18.1%、9.3%、9.0%、7.4%和 0.9%; 24 种金属元素共占 5.6%, 其中 K、Na、Fe、Ca 和 Al 分别占比 1.2%、1.2%、0.9%、0.7%和 0.6%, 微量元素共占 1.0%; 另外还有 11.2%的质量未检出.

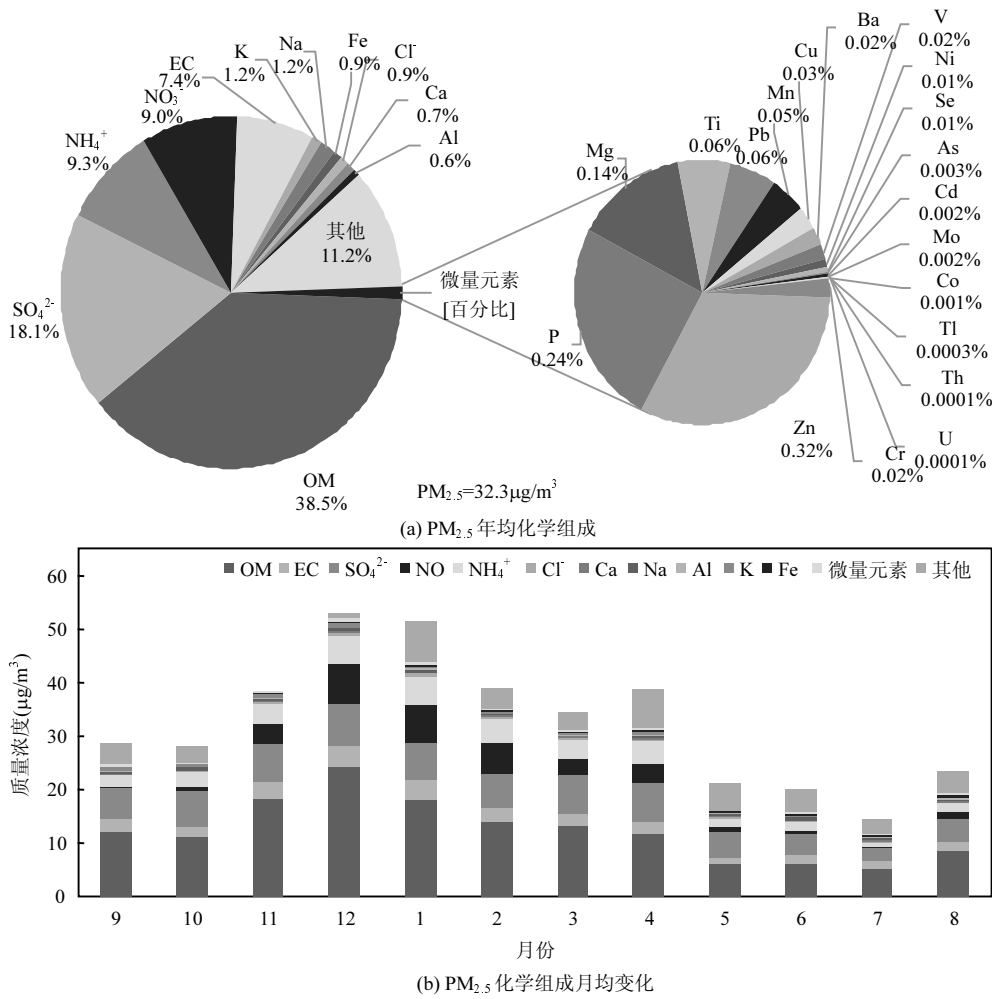


图 1 2018 年深圳北部工业区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成

Fig.1 Chemical compositions of $\text{PM}_{2.5}$ at the industrial site in northern Shenzhen in 2018

图 1b 列出了该工业区 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成的月均变化情况, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度总体呈现冬高夏低的季节变化特征. 11 月~次年 4 月污染较重, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度超过或接近国家二级标准限值($35\mu\text{g}/\text{m}^3$), 主要由于 11 月~次年 4

月大气边界层高度总体较低,降雨量也较小,不利于大气污染物的稀释与清除,另外风向以东北方向为主,风速中等(1~3m/s),利于北方内陆污染物向深圳传输和累积.其中 12 月无降水且相对湿度全年最低,其污染全年最重,平均浓度达 52.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.而 5~10 月污染相对较轻,其中 7 月平均浓度最低,为 14.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.尽管 7~8 月边界层也相当低,但降雨较多,雨水的冲刷作用较强,且主导偏东南风,气团主要来自洁净的南部洋面,导致其浓度水平较低.

2.2 PMF 模型初步源解析

在进行 ME-2 模型解析之前,本研究首先将该工业区 153 个样品的 PM_{2.5} 物种浓度数据输入传统 PMF 模型(EPA PMF v5.0 版本)进行运算,获得初步解析结果.物种不确定度设置参照本文 1.2 节,尝试 3~12 个因子的解析,9 个因子解是因子廓线最合理的解决方案($Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}=1.4$),如图 2 所示.8 个因子解中缺少机动车源,超过 9 个因子的输出结果产生了含高 Ni 特征值的无意义因子.初步识别出的 9 个源分别为二次硫酸盐、二次硝酸盐、老化海盐、土壤扬尘、工业排放、燃煤、生物质燃烧、船舶排放和机动车.

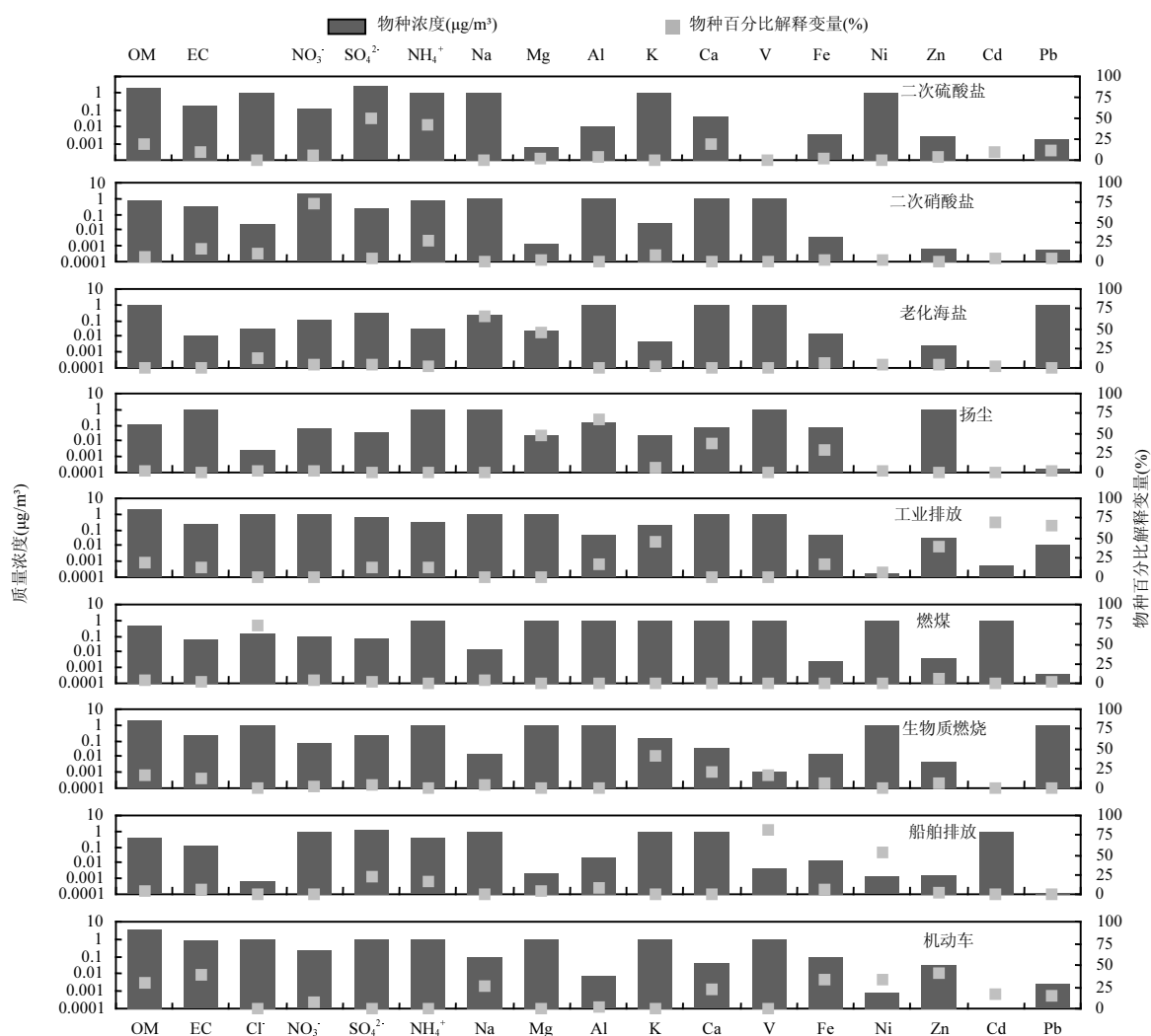


图2 PMF 解析出的 9 个因子的物种百分比解释变量

Fig.2 Percentage explained variations for the source profiles derived by PMF

2.2.1 二次硫酸盐 第 1 个因子廓线中, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的特征值最高,此源为硫酸盐的二次生成过程,该因子中的有机物 OM 为同步氧化生成的低挥发性含氧有机气溶胶^[21,28].

2.2.2 二次硝酸盐 第 2 个因子中 NO_3^- 的特征值最高,该源为硝酸盐的二次生成过程,其中的 OM 为同步氧化生成的半挥发性含氧有机气溶胶.

2.2.3 老化海盐 第 3 个因子中 Na 和 Mg 的解释

变量最高,且含有一定量的 SO_4^{2-} 和 Cl^- ,而 Cl^- 相对较低,可能与海盐颗粒在老化过程中 SO_4^{2-} 替换了其中的 Cl^- 有关^[29],此类粒子为沿海地区普遍存在的老化海盐。

2.2.4 土壤扬尘 第 4 个因子廓线中 Al、Mg、Ca 和 Fe 等地壳矿物质元素特征值较高,其中土壤扬尘的示踪元素 Al 最高^[30],被判定为土壤扬尘源。在本研究中,使用元素丰度比值的方法补偿了该因子中仪器未能检测到的 O 和 Si 质量(Al 为参照元素)。

2.2.5 工业排放 第 5 个因子中 Cd、Pb 和 Zn 的解释变量较高,并含有一定的有机物 OM 和元素碳 EC。根据本研究计算的该工业区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素的富集因子结果(Al 为参照元素),Cd、Pb 和 Zn 具有高富集因子,分别为 3166、354 和 570,表明这 3 种元素来自人为源,与工业排放有关^[31]。

2.2.6 燃煤源 第 6 个因子廓线中 Cl^- 的特征值最高,且含有一定 OM、EC 和 SO_4^{2-} 等,与燃烧活动有关。 Cl^- 主要来自 HCl 和 NH_3 在大气中结合形成的细粒子中的 NH_4Cl 。在中国,大气中 HCl 主要来源于煤的燃烧^[31-32],所以该源指示燃煤排放。

2.2.7 生物质燃烧 第 7 个因子中含有一定的 OM、EC 和 SO_4^{2-} ,与燃烧活动有关,且 K 的特征值突出,K 是生物质燃烧的示踪元素^[33],该源被识别为生物质燃烧源。

2.2.8 船舶排放 第 8 个因子中 V 和 Ni 的解释变量值最高,且含有一定的 OM 和 EC 等。V 和 Ni 是重油燃烧排放的指示物种^[34],V 和 Ni 也具有高的富集因子,分别为 37 和 70,与人为排放有关。珠三角地区几乎只有远洋船舶广泛使用重油作为燃料^[29],该源被认定为船舶排放源。

2.2.9 机动车 第 9 个因子中有高的 OM、EC 特征值和一定的 Zn、Fe,显然来自燃烧源,因子中的 Fe 和 Zn 主要来自刹车和轮胎磨损^[29,35],认定该源为机动车排放源。

在 9 个及以上因子数的输出结果中,未出现二次有机气溶胶 SOA 这个重要来源。SOA 可以分为 2 部分,一部分是与硝酸盐相关的半挥发性含氧有机气溶胶(SV-OOA),而另一部分是与硫酸盐相关性良好的低挥发性含氧有机气溶胶(LV-OOA)^[21,28,36]。本研究中,提取二次硫酸盐因子中的 OM 贡献代表 LV-OOA,二次硝酸盐因子中的 OM 贡献代表 SV-OOA^[21,37],

SOA 因子贡献用 LV-OOA + SV-OOA 估算,得到该工业区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 来源的第 10 个因子 SOA。

2.3 传统 PMF 模型输出结果存在的问题

可以看到,PMF 输出的因子廓线中,二次硫酸盐和二次硝酸盐因子中分配了 EC、Ca 和 K 等一次组分(理论上可忽略不计),EC 在二者中分别分摊了 11%和 16%,Ca 在二次硫酸盐中分配了 20%,K 在二次硝酸盐中分配了 8%。其次,二次硝酸盐中混合了少量的 SO_4^{2-} ,占该因子总质量的 6%,二次硫酸盐中同样混合了少量 NO_3^- ;土壤扬尘因子中混合了少量 OM、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- (理论上可忽略不计),共占该因子总质量的 38%;老化海盐中分配了少量 EC、 NH_4^+ 和 Fe(理论上可忽略不计),占该因子总质量 7%;另外,工业排放中 K 的解释变量值为 44%,超过了 K 在生物质燃烧(K 为其特征物种)中的分配(40%),表明 K 由于与 Pb、Cd、Zn 等物种共线,被过多分配到了工业排放中。Yuan 等^[29]用 PMF 对香港 PM_{10} 进行源解析的研究中,K 和 Pb 同样分配到了一个因子中,被命名为生物质与垃圾焚烧源。Tao 等^[38]用 PMF 在珠三角解析得到 K 和 SO_4^{2-} 共存的二次硫酸盐与生物质混合源,再次印证了以往 PMF 源解析研究中混合因子的影响。

虽然使用 PMF 模型能识别出 $\text{PM}_{2.5}$ 来源的基本特征并对其贡献进行定量,但由于混合因子的存在,其定量的准确性存在一定偏差,其因子廓线存在进一步的优化空间。

2.4 ME-2 模型限制因子的建立

为了更准确地定量该工业区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中各来源的贡献,减少因“混合因子”问题带来的偏差,本研究基于 PMF 模型输出结果,对因子廓线进一步探索,并据此在 ME-2 模型中对因子进行限制,以获得更接近真实的解。

PMF 模型初步识别出的 9 个来源中,理论上二次硫酸盐和二次硝酸盐作为二次转化来源,因子廓线中应不含 EC 等一次源成分,因此将二次因子中的一次源物种都限制为 0^[39],而因子中与 SO_2 和 NO_x 二次转化过程有关的有机物不受限制^[21,40-41]。另外,本研究基于海水中的离子丰度和地壳物种丰度分别对海盐因子和土壤扬尘因子源廓进行探索。结合海水中的离子丰度^[42]和 PMF 解析结果导出的海盐颗粒的成分含量,可建立海盐限制源谱:海水中主要

离子成分 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 K^+ 未受限制,同时考虑到 HNO_3 可能与海盐颗粒反应而替换其中的 Cl^- ,因此海盐因子中 NO_3^- 也未受限制^[43]. 结合地壳物种丰度^[44]和 PMF 导出的土壤扬尘颗粒

的成分含量,可建立土壤扬尘因子限制源谱:地壳中的主要成分 Al、Fe、Ca、Na、K 和 Mg 在土壤扬尘因子中不受限制,其余低含量物种被限制为 0.以上方法建立的 4 个限制源谱如表 1 所示.

表 1 ME-2 控制旋转的限制因子设定
Table 1 The constraints of factor species for ME-2 modeling

因子	OM	EC	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Fe	Ni	Zn	Cd	Pb
二次硫酸盐	-	0	0	0	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
二次硝酸盐	-	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
海盐	0	0	-	-	-	0	-	-	0	-	-	0	0	0	0	0	0
土壤扬尘	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	0	0	0	0

注: - 为未限制

2.5 基于 ME-2 模型的 PM_{2.5} 源解析

本研究使用 SoFi 软件控制 ME-2 模型^[26],实现基于限制源谱的模拟运算.虽然 EPA PMF v5.0 在以传统 PMF 为主体的基础上添加了限制功能,但 SoFi 则是专门的 ME-2 模型应用软件.本研究首先尝试了使用 EPA PMF v5.0 软件,基于基础运行结果添加 4 个限制源谱(见表 1)进行模拟运算,其余因子不受限制.结果表明,EPA PMF v5.0 中进行限制运算虽然能一定程度上使示踪物在因子中的分配更加集中,但结果仍存在一些问 题,如二次硝酸盐因子中的 OM 贡献为 0,可能导致同步生成的 SOA 贡献的缺失,在 EPA PMF v5.0 中添加限制运算无法得到更合理的结果.

因此,通过 SoFi 界面输入同样的 4 个限制源谱,对深圳北部工业区 PM_{2.5} 物种浓度数据再次模拟运算(a 值设为 0),尝试了 8~11 个因子的分析,发现在 SoFi ME-2 模型中能得到各因子物理意义较为合理的结果,9 个因子解同样为最优方案.10 个因子解中,分解出了无意义的高 Mg 因子.9 因子解中各因子的物种百分比解释变量如图 3a 所示,各因子的识别和判定与 2.2 节中 PMF 模型一致.

图 3b 是 ME-2 模型解析出的 2018 年深圳工业区大气 PM_{2.5} 全年平均源贡献结构,二次气溶胶总共贡献了 38%,其中二次硫酸盐、二次硝酸盐和 SOA 分别贡献了 19%、11%和 8%.而一次气溶胶总共贡献了 51%,从大到小依次为机动车(17%)、生物质燃烧(11%)、工业排放(8%)、燃煤(7%)、土壤扬尘(4%)、老化海盐(2%)和船舶排放(2%).未识别的来源包括了模型拟合的残差和未检测到的组分来源,共占

11%.

2.6 ME-2 与 PMF 模型输出结果比较

显然,相比未限制的 PMF 模型,ME-2 结果的示踪物在源中的分配更集中,如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、K、OM 和 EC 等.PMF 结果中, SO_4^{2-} 在二次硫酸盐中只分摊了 51%,而 ME-2 结果达到 76%,PMF 中剩余的 SO_4^{2-} 主要被分配到了船舶排放、工业排放; NO_3^- 在二次硝酸盐中的分配,在 PMF 和 ME-2 结果中分别为 73%和 89%.另外,PMF 输出结果中,K 在生物质燃烧中只分摊了 40%,而 ME-2 为 79%,PMF 中剩余的 K 主要被分配到了工业排放中,暗示 PMF 结果中生物质燃烧源被明显低估,工业排放被高估.而生物质燃烧和工业排放源的准确定量对工业区 PM_{2.5} 污染防治尤为重要,显然 ME-2 模型能更好的区分这 2 种重要来源.因此,与 PMF 模型相比,ME-2 模型输出结果中示踪物能更集中地分配到相应源中,减少了混合因子的影响,因子廓线中物种的分配更接近真实.

ME-2 模型与 PMF 模型输入的 17 种组分的总质量浓度与模型重构的总质量浓度均有明显的相关性($r^2=0.97$),ME-2 进行限制后结果的 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}=1.5$,较未限制的 PMF 结果略有上升.而从示踪物浓度与相应源贡献时间序列的相关性来看,ME-2 中 SO_4^{2-} 浓度与二次硫酸盐贡献时间序列的相关性($r^2=0.89$)较 PMF 结果($r^2=0.36$)更为显著;对于 K 浓度与生物质燃烧贡献时间序列的拟合结果,与 PMF 结果($r^2=0.44$)相比,ME-2 同样提供了更明显的相关性($r^2=0.98$);ME-2 中 Al 浓度与土壤扬尘贡献时间序列的相关系数平方($r^2=0.71$)也高于 PMF 结果($r^2=0.54$).

总体而言,相较于 PMF 模型,ME-2 模型对示踪物种与相应源时间序列的拟合效果更好.

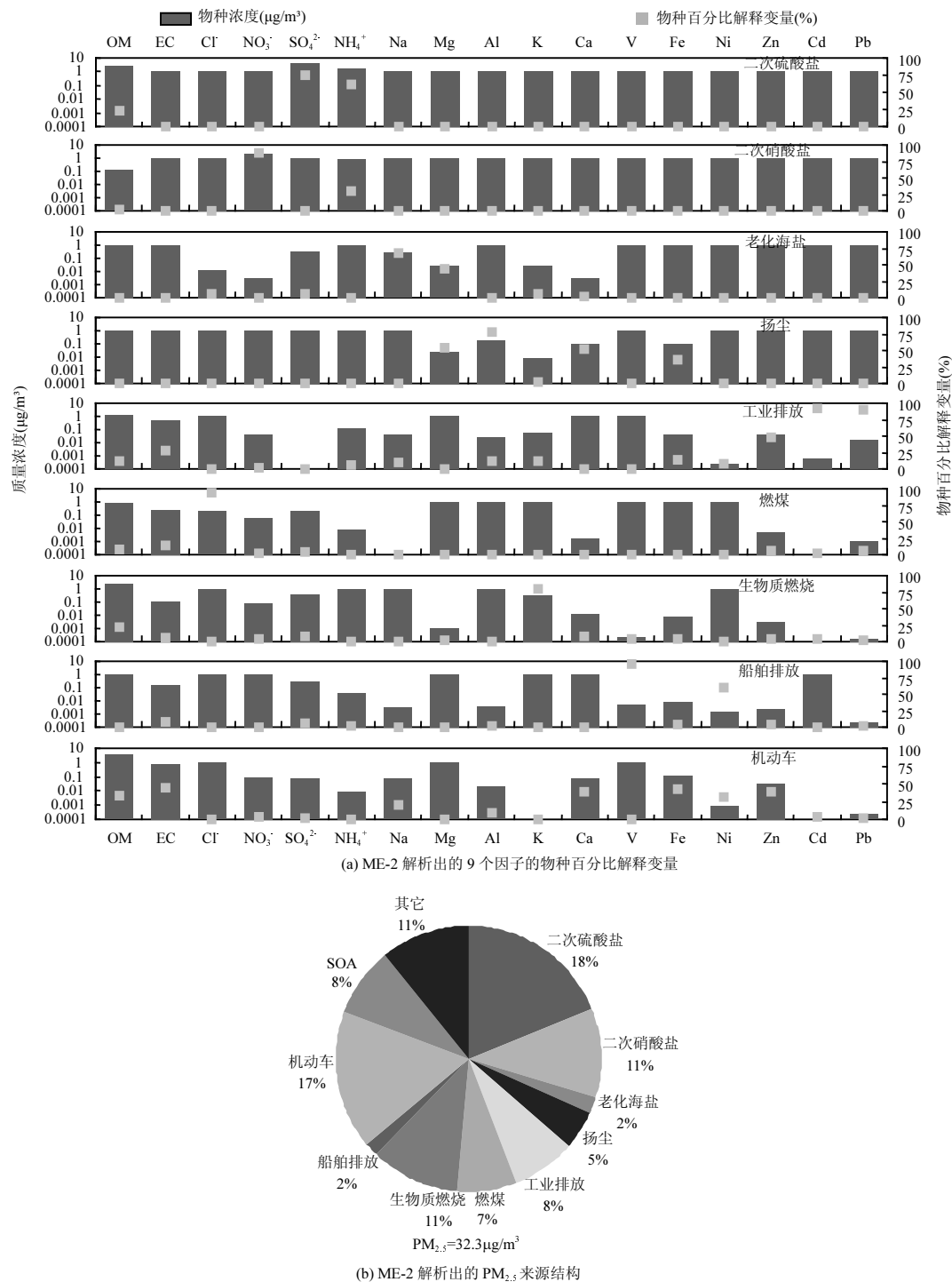


图 3 2018 年深圳北部工业区 ME-2 解析结果

Fig.3 Source structure of PM_{2.5} at the industrial site in northern Shenzhen in 2018 based on ME-2

表 2 是 ME-2 与 PMF 输出的 9 个来源平均贡献结果的比较,在 ME-2 模型所限制的 4 个源中,与 ME-2 模型相比,二次硝酸盐源和老化海盐源在 PMF 模型中被高估了,分别被高估 31%和 9%,而二

次硫酸盐被低估了 19%,被限制的组分主要分摊到了燃煤和生物质燃烧源中,表明 PMF 模型中这 2 个源被低估了,分别被低估了 40%和 26%;另外,工业排放源在 PMF 模型中被高估了 51%.上述分析表明,

本研究中 ME-2 模型源解析结果比 PMF 结果更具有环境和统计学意义,同时为污染防治提供了更精确的控制指向。

表 2 PMF 模型与 ME-2 模型输出的平均源贡献比较
Table 2 Comparison of absolute contributions of sources derived by PMF and ME-2

PM _{2.5} 来源	PMF(μg/m ³)	ME-2(μg/m ³)	PMF 相对 ME-2(%)
二次硫酸盐	7.0	8.6	-19
二次硝酸盐	4.9	3.7	31
老化海盐	0.70	0.65	9
土壤扬尘	1.4	1.5	-4
工业排放	3.7	2.5	51
燃煤	1.4	2.3	-40
生物质燃烧	2.6	3.5	-26
船舶排放	2.2	0.55	298
机动车	5.1	5.5	-6

3 结论

3.1 深圳北部工业区 PM_{2.5} 的 PMF 模型初步解析结果表明,9 个因子解是因子廓线最合理的解决方案。初步识别出的 9 个 PM_{2.5} 来源分别为二次硫酸盐、二次硝酸盐、老化海盐、土壤扬尘、工业排放、燃煤、生物质燃烧、船舶排放和机动车。

3.2 PMF 模型输出结果中“混合因子”问题明显。与未限制的 PMF 模型相比,ME-2 输出结果中 SO₄²⁻、NO₃⁻、K 等示踪物在源中的分配更集中,同时 ME-2 模型中示踪物(SO₄²⁻、K、Al 等)浓度与相应源(二次硫酸盐、生物质燃烧、土壤扬尘等)贡献时间序列的相关性更显著。

3.3 与 ME-2 模型相比,二次硝酸盐、老化海盐和工业排放源在 PMF 中分别被高估了 31%、9%和 51%,而二次硫酸盐、燃煤和生物质燃烧源分别被低估了 19%、40%和 26%。本研究中 ME-2 模型源解析结果比 PMF 结果更具有环境和统计学意义,同时为污染防治提供了更精确的控制指向。

参考文献:

[1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2006:268-548.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006:268-548.

[2] 郑玫,张延君,闫才青,等.中国 PM_{2.5} 来源解析方法综述 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014,50(6):1141-1154.
Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, et al. Review of PM_{2.5} source

apportionment methods in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014,50(6):1141-1154.

[3] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, et al. PM₁₀ source apportionment in California's San Joaquin valley [J]. Atmospheric Environment, 1992,26(18):3335-3354.

[4] EPA. Tools and Databases for Air Research [EB/OL]. <https://www.epa.gov/air-research/models-tools-and-databases-air-research>.

[5] 袁鸣蔚,吴亦潇,牛志华,等.基于科技论文产出的源解析受体模型 CMB、PMF 比较综述 [A]//2014 中国环境科学学会学术年论文集(第六章) [C]. 北京:中国环境科学出版社, 2014:5021-5026.
Yuan M W, Wu Y X, Niu Z H, et al. A comparative review of CMB and PMF models based on the output of scientific papers [A]//2014annual conference of Chinese Society For Environmental Sciences(chapter 6) [C]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014:5021-5026.

[6] Lee J H, Hopke P K. Apportioning sources of PM_{2.5} in St. Louis, MO using speciation trends network data [J]. Atmospheric Environment, 2006,40:360-377.

[7] Hasheminassab S, Daher N, Ostro B D, et al. Long-term source apportionment of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in the Los Angeles Basin: A focus on emissions reduction from vehicular sources [J]. Environmental Pollution, 2014,193:54-64.

[8] Crippa M, Canonaco F, Lanz V A, et al. Organic aerosol components derived from 25AMS data sets across Europe using a consistent ME-2based source apportionment approach [J]. Atmospheric Chemistry and Physics,14,12(2014-06-23), 2014,14(12):6159-6176.

[9] Visser S, Slowik J G, Furger M, et al. Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during winter [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(19):11291-11309.

[10] Elser M, Huang R J, Wolf R, et al. New insights into PM_{2.5} chemical composition and sources in two major cities in China during extreme haze events using aerosol mass spectrometry [J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2015,15(21):30127-30174.

[11] Sturtz T M, Adar S D, Gould T, et al. Constrained Source Apportionment of Coarse Particulate Matter and Selected Trace Elements in Three Cities from the Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis [J]. Atmospheric Environment, 2014,84(1):65-77.

[12] Zhu Q, Huang X F, Cao L M, et al. Improved source apportionment of organic aerosols in complex urban air pollution using the multilinear engine (ME-2) [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2018, 11(2):1049-1060.

[13] Sun Y, Xu W Q, Zhang Q, et al. Source apportionment of organic aerosol from 2-year highly time-resolved measurements by an aerosol chemical speciation monitor in Beijing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(12):8469-8489.

[14] Xu J, Peng X, Guo C S, et al. Sediment PAH source apportionment in the Liaohe River using the ME2 approach: A comparison to the PMF model [J]. Science of the Total Environment, 2016,553:164-171.

[15] Zhang Q, Shen Z, Ning Z, et al. Characteristics and source apportionment of winter black carbon aerosols in two Chinese megacities of Xi'an and Hong Kong [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25(11):33783-33793.

[16] Liu B, Yang J, Jie Y, et al. Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China [J]. Atmospheric Research, 2017,185:22-31.

[17] 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.

- Yang J M, Dai Q L, Liu B S, et al. Source apportionment of ambient $\text{PM}_{2.5}$ at background sites in Guanzhong area, China: comparison of results obtained by multiple models [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017,30(2):184-192.
- [18] 深圳人居委.省生态环境厅发布 2018 年环境空气质量状况深圳 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 26 微克/立方米,达到历史最优 [EB/OL]. http://www.sznews.com/news/content/2019-01/21/content_21364040.htm. Ecology Environment Bureau of Shenzhen Municipality, Shenzhen's $\text{PM}_{2.5}$ concentration reached a record low of 26mic-rograms per cubic meter in 2018, according to the provincial department of ecology and environment [EB/OL]. http://www.sznews.com/news/content/2019-01/21/content_21364040.htm.
- [19] 张文新.中国大城市人口居住郊区化现状、问题与对策 [J]. *人口学刊*, 2003,39(3):15-20.
Zhang W X. The status quo, problems and countermeasures of Suburbanization of people's residence in China's big cities [J]. *Population Journal*, 2003,39(3):15-20.
- [20] 周 甜,闫才青,李小滢,等.华北平原城乡夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 组成特征及来源研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(9):3227-3236.
Zhou T, Yan C Q, Li X Y, et al. Chemical characteristics and sources of $\text{PM}_{2.5}$ in urban and rural sites in the North China Plain during summer [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(9):3227-3236.
- [21] He L Y, Huang X F, Xue L, et al. Submicron aerosol analysis and organic source apportionment in an urban atmosphere in Pearl River Delta of China using high-resolution aerosol mass spectrometry [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2011,116(D12): D12304.
- [22] Huang X F, He L Y, Hu M, et al. Characterization of submicron aerosols at a rural site in Pearl River Delta of China using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011,11(5):1865-1877.
- [23] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37(1):23-35.
- [24] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994,5(2):111-126.
- [25] Paatero P, Hopke P K. Rotational tools for factor analytic models [J]. *Journal of Chemometrics*, 2010,23(2):91-100.
- [26] Canonaco F, Crippa M, Slowik J G, et al. SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013,6(12):3649-3661.
- [27] Polissar A V, Hopke P K, Paatero P, et al. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1998,103(D15):19045-19057.
- [28] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009,326(5959): 1525-1529.
- [29] Yuan Z, Lau A K H, Zhang H, et al. Identification and spatiotemporal variations of dominant PM_{10} sources over Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2006,40(10):1803-1815.
- [30] Choi M, Lee D, Choi J, et al. $(^{239+240}\text{Pu})$ concentration and isotope ratio ($(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$) in aerosols during high dust (Yellow Sand) period, Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2006,370:262-270.
- [31] Wang Q Q, Huang X H H, Zhang T, et al. Organic tracer-based source analysis of $\text{PM}_{2.5}$ organic and elemental carbon: A case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015,118:164-175.
- [32] Yudovich Y E, Ketris M P. Chlorine in coal : A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006,67(1):127-144.
- [33] Márcia A Y, Artaxo P, Miguel A H, et al. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(10):1641-1653.
- [34] Chow J, Watson J. Review of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} Apportionment for Fossil Fuel Combustion and Other Sources by the Chemical Mass Balance Receptor Model [J]. *Energy & Fuels*, 2002,16:222-260.
- [35] Bohemen H D V, Janssen Van De Laak W H. The Influence of Road Infrastructure and Traffic on Soil, Water, and Air Quality [J]. *Environmental Management*, 2003,31(1):50-68.
- [36] Lanz V A, Alfara M R, Baltensperger U, et al. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007,7(6):1503-1522.
- [37] Yuan Z B, Yu J Z, Lau A K H, et al. Application of positive matrix factorization in estimating aerosol secondary organic carbon in Hong Kong and its relationship with secondary sulfate [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2006,6(1):25-34.
- [38] Tao J, Zhang L, Cao J, et al. Source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China- With emphasis on ship emissions [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,574:1559-1570.
- [39] Huang X F, Zou B B, He L Y, et al. Exploration of $\text{PM}_{2.5}$ sources on the regional scale in the Pearl River Delta based on ME-2 modeling [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2018,18(16):11563-11580.
- [40] Yuan Z B, Yu J Z, Lau A K H, et al. Application of positive matrix factorization in estimating aerosol secondary organic carbon in Hong Kong and insights into the formation mechanisms [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2006,5(4):1015-1026.
- [41] 黄晓锋,云 慧,宫照恒,等.深圳大气 $\text{PM}_{2.5}$ 来源解析与二次有机气溶胶估算 [J]. *中国科学:地球科学*, 2014,44(4):723-734.
Huang X F, Yun H, Gong Z H, et al. Source apportionment and secondary organic aerosol estimation of $\text{PM}_{2.5}$ in an urban atmosphere in China [J]. *Science China(Earth Sciences)*, 2014,44(4):723-734.
- [42] Millero F J, Feistel R, Wright D G, et al. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale [J]. *Deep-Sea Research Part I (Oceanography Research Papers)*, 2008,55(1):50-72.
- [43] Huang X F, Yu J Z, He L Y, et al. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2006,111(D22):D22212.
- [44] Taylor S R, McLennan S M. The Geochemical Evolution of the Continental Crust [J]. *Reviews of Geophysics*, 1995,33(2):241-265.

作者简介: 申航印(1995-),男,湖南祁阳人,硕士研究生,主要从事大气环境化学研究。