

颗粒物动态源解析方法综述与应用展望

高健^{①②*}, 李慧^{①②}, 史国良^③, 丁爱军^④, 游志强^{①②⑤}, 张岳舫^{①②}, 王涵^{①②},
柴发合^{①②*}, 王淑兰^{①②}

① 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

② 南京信息工程大学, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044;

③ 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071;

④ 南京大学大气科学学院, 南京 210093;

⑤ 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510641

* 联系人, E-mail: gaojian@craes.org.cn; chaifh@craes.org.cn

2016-03-18 收稿, 2016-06-14 修回, 2016-06-14 接受, 2016-09-20 网络版发表

国家自然科学基金重点项目(91544226)、国家自然科学基金(41375132)、江苏省杰出青年科学基金(BK20140021)、环保公益性行业科研专项(201409003)和北京市科技计划(Z131100006113013)资助

摘要 颗粒物源解析技术是分析排放源与环境受体间关系的重要方法, 也是颗粒物污染控制决策及控制措施评估的重要支撑工具. 随着城市和区域空气质量长期持续改善和短期重污染过程应急双向需求的提出, 颗粒物源解析技术也在经典方法的基础上逐渐改进, 向在线高时间分辨率和复合源解析的方向发展. 而颗粒物动态源解析是针对大气污染过程中颗粒物来源进行多时间分辨率动态解析的一种新方法. 本文简要总结了实现颗粒物源解析动态化的主要技术途径; 针对基于颗粒物化学成分在线观测、基于大气物理模型、空气质量模型等方法的颗粒物动态源解析技术路线进行了综述; 总结了各种方法的优势和局限. 根据目前的研究和管理需求, 结合颗粒物动态源解析技术存在的问题, 提出未来方法、模型研究和应用方向.

关键词 大气颗粒物, 动态源解析, 方法, 应用

当前我国的大气污染问题十分严重, 区域能见度持续下降^[1~3], 大气细粒子污染远远高于世界卫生组织(World Health Organization, WHO)《全球空气质量指南》(AQG)指导限值($\text{PM}_{2.5}$ 年平均浓度 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)和美国大气质量标准($\text{PM}_{2.5}$ 年平均浓度 $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[2], 也远高于WHO于2011年10月公布的全球38个国家567个城市的平均浓度(2003~2010年 PM_{10} 平均浓度 $71 \mu\text{g}/\text{m}^3$)(http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities-2011/en/). 此外, 近年来我国重点地区频发大气重污染事件^[4~8], 严重影响了居民人体健康, 并引起了公众、媒体、政府的多方关注.

颗粒物污染防治已经成为我国环境污染治理的

核心工作之一, 但成因和来源的复杂性是污染控制面临的难点之一^[9], 阐明大气细颗粒物(尤其是 $\text{PM}_{2.5}$)主要来源及贡献是制定科学合理的控制对策的重要前提. 颗粒物源解析技术是建立排放源与环境受体间关系的重要途径, 源解析结果可以帮助环境管理者提高颗粒物污染防治的针对性、科学性和合理性^[10,11]. 也是颗粒物污染控制决策及控制措施评估的重要支撑工具. 国家环境保护部于2013年9月发布了《大气颗粒物源解析技术指南》, 并且在环境监测部门逐渐实现业务化. 目前, 颗粒物源解析工作已成为我国各地开展大气污染防治的重要内容之一, 源解析结果也成为制定城市大气颗粒物污染控制对策

引用格式: 高健, 李慧, 史国良, 等. 颗粒物动态源解析方法综述与应用展望. 科学通报, 2016, 61: 3002~3021

Gao J, Li H, Shi G L, et al. Overview of the development and application of multi-time resolution source apportionment for particulate matters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3002~3021, doi: 10.1360/N972016-00363

不可缺少的科学依据。

本文针对我国当前开展大气颗粒物源解析工作的技术新需求,重点介绍针对重污染过程解析的颗粒物动态来源解析技术进展,总结各种源解析方法在研究和应用中的优势和局限,以期对我国开展大气重污染过程成因解析和应对工作提供参考和借鉴。

1 颗粒物源解析经典方法的进展及新需求

1.1 经典源解析方法研究进展

颗粒物来源解析通常采用的方法包括受体模型法、源清单法和扩散模型法,其中受体模型是我国城市颗粒物源解析研究中最常用的手段^[12]。

受体模型是大气颗粒物来源解析的一个重要计算工具^[13],其按照原理分主要有两类,一类模型在计算过程中需要输入污染源的详细源成分谱信息,以化学质量平衡模型为代表(CMB)^[14];另一类无需输入源成分谱数据,它基于大量的受体信息,利用统计学方法分析受体各组分的时间/空间变化趋势,以主成分分析-多元线性回归(PCA-MLR)^[15]、正定矩阵因子分析模型(PMF)^[16]、Unmix等因子分析类模型为代表^[17]。上述模型在国内外源解析研究工作中有广泛的应用,其中,CMB模型、PMF模型和Unmix模型是美国环保署(USPEA)官方推荐的法规模型(<https://www.epa.gov/air-research/models-tools-and-databases-air-research>)。

上述受体模型各有特点,CMB模型的物理意义相对较明确,由于其需要输入具体的源谱信息,其解析结果能直接对应到现实的污染源类,能为管理部门提供直接的信息^[14];但是如果源类较复杂,尤其是在有共线性源类的情况下,CMB模型的不确定性往往较高,甚至能得到负值结果^[13,14];此外,CMB模型往往有一套数据得到多种结果的问题,结果的选择是CMB模型的难题之一^[18]。PMF模型(因子分析类模型代表)在源解析研究工作中较易使用,而且它在运算过程中加入了非负限制,避免了模型得到负值结果(<https://www.epa.gov/air-research/models-tools-and-databases-air-research>);此外,PMF模型能得到各污染源在时间序列上的变化趋势。但是这类模型也有一定的缺点,首先,PMF模型提取的有些因子往往不好解释,无法对应到明确的源类^[14];其次,和CMB模型相似,PMF模型往往能得到很多个收敛结果,结果的挑选也是使用者面临的难题(<https://www.epa.gov/air-research/models-tools-and-databases-air-research>)。

该方法的运行还需要有大量环境受体样品数据,以满足统计分析的要求。

在传统受体模型的基础上,国内外很多研究者针对不同模型的特点,研发并建立了新型受体模型。2002年,冯银厂等人^[18]在CMB模型的基础上,构建了二重源解析技术,解决扬尘源难以定量估算的问题。Zheng等人^[19]提出了分子标志物-CMB源解析技术(MM-CMB),利用分子标识物作为污染源标识组分,分析了二次有机源的贡献。2009年,史国良等人^[20~22]建立了PMF-CMB和NCPCRCMB复合受体模型,试图解决共线性源类问题。其中,PMF-CMB模型被写入了美国EPA公布的《EPAPMF5.0技术指南》中,相关文献被作为“key reference”引用(<https://www.epa.gov/air-research/models-tools-and-databases-air-research>)。美国佐治亚理工学院的Marmur等人^[23],利用气态污染物对源类的标识特征,将气态污染物纳入了CMB模型的计算过程中,构建了CMB-GC受体模型,并得到了成功应用。此外,为解决二次有机碳的定量估算问题,Shi等人^[24]提出了CMB-嵌套迭代受体模型,通过双重迭代,定量估算二次有机碳的贡献。

在PMF模型的基础上Paatero^[25]建立了Multilinear Engine 2(ME2)计算平台,实现了PMF因子提取的附加功能,如对因子拉伸等。但是由于ME2模型为DOS版本,不易使用,与PMF模型相比,应用相对较少^[25]。2014年,Liu等人^[26]利用ME2模型的因子拉伸功能,结合源谱组分的比值,构建了ME2-元素比值源解析技术,通过对因子提取过程中源谱组分比值的限制,提高了源谱的物理意义。

此外,受体模型虽能定量解析污染源贡献,但无法确定污染源可能来向。为解决这一问题,Polissar等人^[27]将PMF模型结果和后轨迹模型结合,建立了PSCF模型,能定性判断污染源的潜在来向。在此基础上,Tian等人^[28]将该技术发展,通过加入概率加权算法,将PMF模型和后轨迹模型结合,定量计算了各污染源在不同来向上的贡献。

上述受体模型均为二维源解析,即受体数据包含了“时间-化学组分”两个维度。为充分挖掘数据间的信息,科学家提出了三维源解析技术的思想,即通过构建三维受体数据集,利用三维源解析模型进行解析。Paatero^[29]构建了PMF3模型,初步探讨了三维受体模型的应用,此后,开始有科学家利用三维模型

进行解析^[30]. 在此基础上, 2015年Shi等人^[31]建立了新型三维受体模型, 通过构建“时间-粒径分布-化学组分”三维数据集, 定量计算了PM₁₀-PM_{2.5}同步观测数据的污染源贡献.

1.2 颗粒物源解析动态化成为研究和管理的新需求

综上所述, 受体模型法是目前城市颗粒物源解析的经典和主流方法. 受体源解析方法主要基于用颗粒物采样器及采样膜将受体颗粒物收集后进行成分分析, 进而结合受体模型建立源与受体的关系. 颗粒物污染是我国目前大气污染防治的主要对象之一, 是城市空气质量长期改善和达标的最大障碍. 同时, 颗粒物浓度增加是灰霾等重污染过程产生的主要内在因素^[32,33], 在不利的气象条件下, 我国区域性大气重污染过程持续时间可长达5~10 d^[34], 过程中污染气团可以覆盖上百平方公里以上, PM_{2.5}峰值浓度可超WHO指导值几倍到十几倍^[35], 成为城市环境空气质量、大气能见度和居民人体健康的重大威胁^[36,37]. 这些频发的大气重污染过程为我国城市空气质量达标、颗粒物污染防治工作提出了新要求和新挑战, 其新要求是如何有效控制城市颗粒物污染尤其是重污染过程中的颗粒物, 新挑战是如何对重污染过程成因进行精确解析和对颗粒物来源进行准确溯源.

对颗粒物化学成分和物理形态的了解是掌握污染水平及特征、确定过程成因和解析污染来源的重要保障^[14,38]. 而对于重污染过程中颗粒物的控制, 需要针对污染过程进行精确捕捉、深入了解和对颗粒物来源进行“动态”解析, 这无疑对颗粒物测量技术、源解析模型、模型验证方法等带来新的要求和挑战. 从颗粒物溯源的时间分辨率上来说, 传统意义上的受体模型是基于长时间、低时间分辨率(一般为24 h)的颗粒物膜采样样品进行分析, 但由于较低的时间分辨率很难满足在较短时间内取得足够的样品来描述污染源的快速变化、气象过程和光化学过程的迅速演变, 因此传统受体模型很难应对重污染过程的颗粒物来源解析^[12]. 在此背景下, 近年来, 随着颗粒物在线测量技术的发展, 高时间分辨率的颗粒物化学成分和示踪物监测仪器的出现, 以及空气质量模型的发展, 令“动态”解析颗粒物来源成为可能.

2 颗粒物动态源解析研究进展

随着颗粒物源解析技术动态化需求的逐渐增长,

研究者开始尝试使用多种方法对大气污染过程中颗粒物的来源进行快速、动态的解析^[39~41]. 自2010年来, 我国频发的大气重污染过程成为导致区域和城市空气质量迅速恶化并引起强烈社会关注的重要因素, 针对重污染过程的应急控制以及对控制效果的快速和动态评估需求也与日俱增. 2016年来有许多研究关于颗粒物成分测量方法、动态源解析计算模型、源解析技术示范等方面开展研究和应用, 对颗粒物动态源解析课题的技术路线设计、数据采集问题、实现途径、结果评估等, 但因该新兴领域的研究尚待梳理和深入, 其对区域性重污染过程的有效应对、科学监测、迅速防控、科学评价等层面仍然缺乏有力的科技支撑.

本文将结合国内外针对颗粒物动态来源解析方面的研究, 从目前主要的几种实现途径(基于在线颗粒物成分和受体模型法、基于大气物理模型法、基于空气质量模型法等)对颗粒物动态来源解析技术进行综述, 并分析各种方法的优缺点和在实际应用中面临的问题.

2.1 在线颗粒物成分数据结合受体模型法

(i) 在线颗粒物成分测量方法. 经典源解析方法中样品采集通常基于撞击原理、空气动力学原理和虚拟撞击原理有选择地将颗粒物粒径段进行切割, 按照分析需求使用不同材质采样膜收集所需粒径的颗粒物, 后至实验室分析(离线分析). 使用离子色谱法(IC)测量水溶性离子, 使用热光透射法(TOT)或热光反射法(TOR)测量有机碳(OC)及元素碳(EC)成分, 使用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分析有机物, 测量元素成分的仪器有X射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、原子吸收光谱仪(AAS)等. 经典离线分析的优点是分析全面, 定量较为准确, 但其缺点是分析周期长、分析费用高、时间分辨率低、分析化学成分易遭破坏等. 经典颗粒物源解析方法由于受采样分析方法的限制, 其时间分辨率往往仅能达到日或周的水平.

近年来, 利用在线仪器测量颗粒物化学成分成为对重污染过程进行精细化研究的重要手段, 比如利用在线监测仪器对颗粒物质量浓度、水溶性离子浓度、OCEC和重金属元素浓度进行连续观测已趋于成熟并广泛应用于环境受体颗粒物组分特征分析, 具

体方法如表1所示。

PMF即正交矩阵因子分解模型,是由Paatero和Tapper在1993年提出的一种有效的数据分析方法。其基本思路是首先利用权重计算出颗粒物中各化学组分的误差,然后通过最小二乘法来确定出颗粒物的主要污染源及其贡献率。其基本原理如下:将原始矩阵 $X(n \times m)$ 因子化,分解为两个因子矩阵, $F(p \times m)$ 和 $G(n \times p)$,以及一个“残差矩阵” $E(p \times m)$,如下式表示:

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

式中, X_{nm} 表示 n 个样品中的 m 个化学成分; p 是解析出来的源的数目; G 是源贡献矩阵; F 是源成分谱矩阵。矩阵 G 和 F 中的元素都是正值,即都是非负限制的。接着,PMF定义了一个“目标函数”(objectfunction) Q ,并使这个目标函数的值最小:

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

式中, σ_{ij} 是第 j 个样品中第 i 个化学成分的标准偏差,或者不确定性。

CMB模型最常采用的算法是有效方差最小二乘法,因为有效方差最小二乘法提供了计算源贡献值 S_j 和 S_j 的标准偏差 σ_j 的实用方法。有效方差最小二乘法实际上是对普通加权最小二乘法的改进,即使加权

的化学组分测量值与计算值之差的平方和最小:

$$m^2 = \sum_{i=1}^I \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j \right)^2}{V_{\text{eff},i}}, \quad (3)$$

$$V_{\text{eff},i} = \sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^J \sigma_{F_{ij}}^2 \cdot S_j^2, \quad (4)$$

式中, σ_{C_i} 为受体大气颗粒物的化学组分测量值 C_i 的标准偏差($\mu\text{g}/\text{m}^3$); $\sigma_{F_{ij}}$ 为排放源的化学组分测量值 F_{ij} 的标准偏差(g/g); S_j 为源贡献计算值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。最小有效方差 $V_{\text{eff},i}$ 为权重值。

有效方差最小二乘法在实际运算中采用迭代法,即在前一步迭代计算 S_j 的基础上再来计算一组新的 S_j 值。

高时间分辨率的颗粒物化学成分分析仪器的出现令快速解析颗粒物来源成为可能,以上分析方法中,颗粒物质量及关键化学成分(水溶性离子、OCEC、重金属元素等)可以较好地定量颗粒物质量和成分浓度^[43,53,58],因此利用在线仪器的颗粒物化学成分观测数据与受体模型(如PMF或CMB)联用的方法是大气颗粒物在线源解析的主要手段^[65,66]。图1所示是利用PMF及ME2对北京市夏季PM_{2.5}来源进行动态解析。

随着气溶胶质谱(aerosol mass spectrometer, AMS)

表1 颗粒物质量及化学成分浓度在线分析仪器

Table 1 Online analytical instrument for particle mass and chemical composition concentration

测量类别	具体测量信息	仪器名称	缩写	文献
颗粒物质量	颗粒物质量浓度	锥形传感器振荡微天平	TEOM (tapered element oscillating microbalance)	[42,43]
		Beta射线吸收技术	BAM (beta attenuation monitor)	[42]
水溶性离子	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	大气细颗粒物水溶性组分在线连续监测分析系统	AIM URG-9000系列	[44,46~49]
		在线气体组分及气溶胶监测系统	MARGA (monitor for aerosols and gases in ambient air)	[45~49]
OCEC	OC, EC	美国SUNSET半连续OC/EC分析仪	SUNSET Laboratory Semi-continuous OCEC analyzer	[50~55]
金属元素	Sb, As, Ba, Br, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Hg, Mn, Ni, Se, Ag, Sn, Ti, Tl, V, Zn	Xact-625型环境空气多金属在线监测仪	AMM (ambient metals monitor)	[56~58]
颗粒物理化及混合特征	根据质荷比提取单颗粒的化学物种碎片信息	气溶胶质谱仪	AMS (aerosol mass spectrometer)	[59,60]
		气溶胶飞行时间质谱仪	ATOFMS (aerosol time-of-flight mass spectrometer)	[61~64]
		单颗粒气溶胶质谱仪	SPAMS (single particle aerosol mass spectro-meter)	

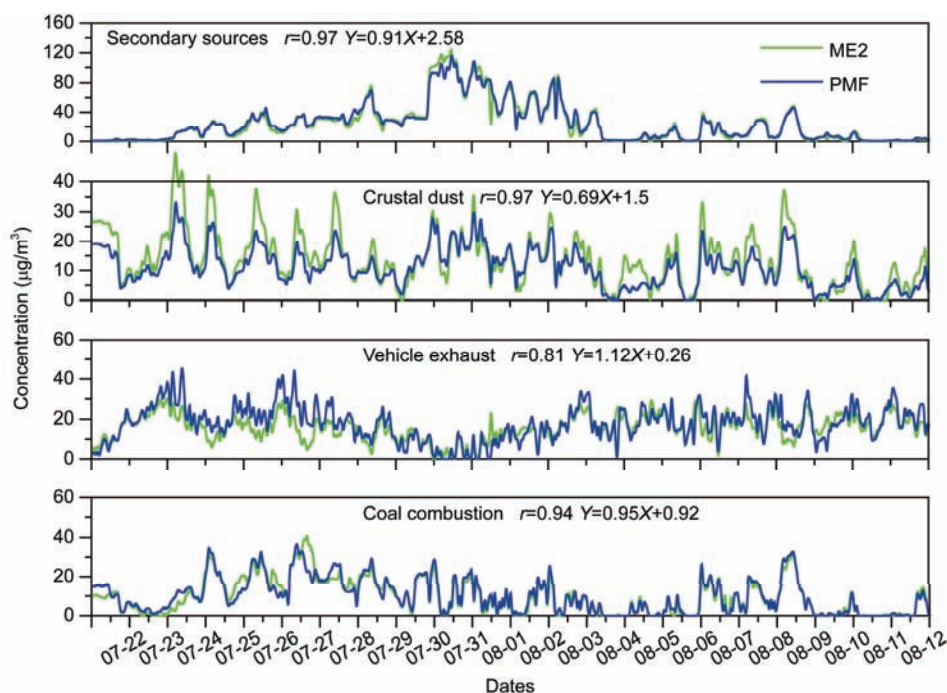


图1 利用PMF及ME2对北京市夏季PM_{2.5}来源进行动态解析(数据来源: 中国环境科学研究院)

Figure 1 Using PMF and ME2 to dynamic analysis of PM_{2.5} source in Beijing in summer (data sources: Chinese Research Academy Environmental Sciences)

的出现,研究者可以更快更省力地在线测量分粒径颗粒物的化学组成,其时间分辨率可以达到分钟级^[67].使用该仪器测量结果与PMF结合解析时,可以获得更多的一次与二次气溶胶的来源贡献.该仪器目前被广泛地应用于不同季节和不同环境的颗粒物在线测量,并成功地确定了不同自然环境和不同排放源颗粒物中硫酸盐和有机物的粒径分布特征^[68,69].近年来AMS测量的有机气溶胶组分数据也频繁地用于亚微米有机颗粒物的源解析研究^[68].在我国,该方法也在北京^[70]、上海^[71]、珠三角^[72]等地进行了应用研究,并较好地解析了污染过程中颗粒物的来源特征.基于AMS数据可以区分一次污染物(如碳氢化合物有机气溶胶(hydrocarbon like organic aerosol, HOA))、生物质燃烧有机气溶胶(biomass burning organic aerosol, BBOA)和二次有机气溶胶(如含氧有机气溶胶(oxygenated organic aerosol, OOA)等).但由于AMS在测量过程中无法准确确定颗粒物的具体组分(如单项有机颗粒物组分以及难熔组分),因此该方法难以准确确定气溶胶颗粒物的污染来源^[41].

除AMS之外,单颗粒物物化特征测量方法可以

提供颗粒物整体成分分析方法所无法提供的大量信息^[73,74],基于此的颗粒物分析和源识别技术也得到了发展和应用.实时单颗粒物质谱测量技术在近年来以其高时间分辨率、对单个颗粒物形态和化学组成的捕捉以及蕴涵环境信息的丰富程度,成为国际上表征大气颗粒物的大气化学行为和识别颗粒物来源的重要手段^[75].该技术最早出现在20世纪70年代.当时的设计主要是用于鉴别空气传播的颗粒物质的化学成分.这项技术在其后的几十年得到了很大的发展,近年来,大量快速、灵敏、准确的实时在线检测技术被运用到悬浮颗粒物研究中来,大大丰富了颗粒物的研究方法.由Noble等人^[61],Liu等人^[76],Carson等人^[77]和Murphy等人^[63]发展的单颗粒气溶胶质谱技术(ATOFMS, PLAMS和RSMS)就是代表.其中气溶胶飞行时间质谱(aerosol time-of-flight mass spectrometer, ATOFMS)在测量高时间分辨率的气溶胶数据方面具有较大优势,其利用空气动力学单颗粒粒径测量技术对0.1~3 µm的粒子进行粒径测量,用激光蒸发并电离粒子,由双极飞行时间质谱技术对颗粒进行化学成分分析.双极探测器可以获得每个颗粒物的正极和负极质谱,可以分析颗粒物中的

地壳元素、重金属、硫酸盐、硝酸盐、有机碳、无机碳、多环芳烃等,因此可以获得更多颗粒物组分的信息,从而弥补AMS测量物种不全的缺点^[78,79]。该方法已成为在线检测气溶胶物理化学性质的有力工具,在美国、英国、希腊、墨西哥、爱尔兰、瑞士、中国、印度、韩国等国家进行了较为广泛的使用^[80~89]。

由于在线单颗粒物飞行时间质谱分析所需的采样时间短,很小质量的样品就可以进行分析,这使得对大气颗粒物短期组分变化的测量更精确。单颗粒飞行时间质谱分析的海量数据组合也可以用来作为自然源或人为源的“指纹”。诸多优势使得该技术近年来在颗粒物来源解析方面也得到应用,如与其他在线数据及AMS配合进行源解析^[90]、与离线数据(颗粒物分级采样数据(MOUDI))配合进行源解析^[91~94]、依托单颗粒物自身数据进行源解析^[95]等,其中应用PMF模型进行源解析的方法成为主流。在我国,以单颗粒物飞行时间质谱为测量手段的颗粒物污染过程分析和来源解析研究在近年来也得到了发展,如Bi等人^[96]对珠江三角洲,杨帆等人^[97,98]和Wang等人^[99]对长江三角洲大气颗粒物的种类和来源进行了讨论。尤其是国产单颗粒物飞行时间质谱(禾信质谱)的问世和推广,使在国内较大范围内使用和验证基于单颗粒质谱技术进行颗粒物污染过程分析和污染来源解析的研究成为可能。

但不可否认,由于测量原理的限制,单颗粒物飞行时间质谱在定量分析颗粒物组分、对颗粒物来源的准确定量溯源等方面还存在问题。对单颗粒物的化学组分的定量工作取决于颗粒物粒径分布、形貌特征、化学成分的离子化效率、特征颗粒物的离子强度变化等诸多因素^[100~103]。以往研究曾通过在实验室中对已知化学成分颗粒物的测量尝试建立对单颗粒物质谱峰定量化方法^[104]。也有研究使用光学颗粒物计数器对ATOFMS测量数据进行量值传递^[105~107],并发现经过APS和SMPS修正后的单颗粒物飞行时间质谱数据与同时测量的PM_{2.5}质量浓度有较好的可比性^[108,109]。另外的研究通过使用微孔撞击式分级采样器(MOUDI)、在线颗粒物碳成分分析仪及颗粒物中硫酸盐、硝酸盐含量进行了量化对比^[110~113]。

(ii) 受体模型的改进。在基于大量高分辨率在线受体数据的基础上,开始有科学家尝试使用受体模型对在线数据进行解析。Ancelet等人^[114]初步尝试使用PMF模型分析了1 h时间分辨率的在线数据,通

过提取因子,识别在线污染源类型。在我国,王晓浩等人^[66]利用在线监测数据与PMF联用技术研究上海郊区冬季PM_{2.5}的来源解析。刘莉和邹长武^[67]提出了化学质量平衡法与正矩阵因子分解法的耦合模型,结果表明耦合模型拟合结果与理论值差异不大。在此基础上,中国环境科学研究院、南开大学对在线源解析技术展开了研究。Gao等人^[115]同时使用PCA、PMF、ME2和Unmix等多种受体模型分析了北京市1 h分辨率在线数据,比较了不同模型的解析结果。结果表明,PMF和ME2模型更容易得到收敛解;但是由于Si和Al等标识组分的确实,往往使扬尘等源类被低估。这也为在线观测仪器今后的发展提供了需求。

PCA模型和PMF模型是最常用的因子分析类模型^[13]。和PCA模型相比,PMF模型对结果进行了非负限制,能够得到非负的源谱和源贡献结果;此外,该模型在计算过程中还考虑了受体浓度数据的不确定性,使解析结果更加稳定^[13]。正是由于具有上述优点,PMF模型是当前国内外应用最为广泛的受体模型之一。

为更深入研究PMF模型的运算机制,Shi等人^[116]在传统PCA模型的基础上,结合了非负限制迭代算法、加权交互最小二乘算法(WALS)等运算机理,构建了WALSPMF模型,并研发了相关软件。与EPAPMF模型相比,该模型具有以下特点:(1) EPAPMF模型通常能够得到多个收敛解可供用户挑选,但是如何挑选最优的结果,往往是困扰用户的问题之一;而WALSPMF由于基于的是PCA法解析初始因子,在此基础上利用WALS算法,对结果收敛加以限制,最终得到一个最优的解析结果,便于用户选择;(2) EPAPMF模型的目标是得到最小的Q值,各因子间正交关系较弱(因子间特征组分差异较小),这也往往导致几个因子较为相似;而WALSPMF以PCA法为基础,各因子间正交关系较为明显,避免了多个因子具有相同的特征组分问题,增强了因子的识别特性。

正是由于具有上述特点,因此在今后的在线源解析研究工作中,WALSPMF模型可能具有一定的适用性。首先,在线源解析工作的特点就是快速。针对在线数据要较快地得到源解析结果,EPAPMF模型往往得到多个收敛解,增加了用户对因子识别的难度;而WALSPMF只得到一个最优解,适合在线源解析的需求。其次,往往在线受体数据的不确定性较离线受体数据高,EPAPMF模型由于因子间正交性相对较

弱,容易得到多个相似的因子,不利于源类的识别;而WALSPMF模型通常能够得到相对正交的因子,因子间特征组分差异较大,便于在线源类的识别。

2.2 拉格朗日输送扩散模型法

以考虑大气传输或扩散为主的拉格朗日气流轨迹模式和扩散模式等为代表的大气物理模型在诸多研究中也用来辅助分析污染物来源^[117~119]。该类模型基于“反向模拟”,一方面可以有效分析污染来源的区域分布及传输特征,通过与经典源解析方法的结合,对不同气团影响下的受体颗粒物来源进行解析^[120,121];另一方面,以拉格朗日扩散模拟为基础的模式所计算的“印痕”可以与排放清单结合,对首要污染物或示踪物进行分地区或分行业解析^[117,118]。

后向气流轨迹在国内外广泛应用于分析污染物来源及确定传输路径等,有研究表明^[122~125],大气颗粒物的污染水平和时空分布与其输送途径密切相关。因此通过分析气团轨迹可以定性或定量研究一个地区大气颗粒物的区域传输特征。国际上有多套拉格朗日输送扩散模型,比较具有代表性的有HYSPLIT模型和FLEXPART/FLEXTRA模型。

HYSPLIT模型(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model)是由美国国家海洋和大气管理局(NOAA)的空气资源实验室和澳大利亚气象局联合研发的一种用于计算和分析大气污染物输送、扩散轨迹的模型^[126]。到目前为止,该模式的版本已经发展到4.10。HYSPLIT模型后向模拟用来解释目标地区气体或者颗粒污染物是由于什么来源造成的影响,主要是用来解释源的问题^[127]。该模型通常利用几天的气象资料计算气流轨迹,并依据大量轨迹进行综合分析,通过直观而清晰的轨迹输送路径,就可获得一个区域的不同时期内主导气流的来向特征^[128]。国内外大气化学领域绝大部分研究应用该模式主要将其用于气流轨迹计算和聚类分析,该模块同时也具有开展扩散和沉降等过程的计算功能,Ding等人^[118]以其扩散计算模块为核心,进一步将其发展成为可以开展源-受体分析和首要污染物区域源解析的LPDM模型。

FLEXPART/FLEXTRA模型由挪威大气研究所(NILU)的Andreas Stohl博士课题组研发,是一套可以开展气流轨迹计算和拉格朗日扩散模拟的开源模型^[129]。该模型的FLEXTRA模块主要用于开展后向

气流轨迹计算,FLEXPART模型则主要用于计算后向或前向源受体关系和潜在源贡献分析^[129]。该模型同时也可以采用再分析资料或者中尺度气象模式如衔接WRF开展高分辨率的模拟,Ding等人^[119]在国际上首次应用WRF-FLEXPART用于东北飞机航测数据的源追踪和区域贡献解析。

气流轨迹模式最直接的应用是基于聚类分析方法开展特定站点/地区的气团路径分析。赵恒等人^[130]利用HYSPLIT轨迹模式和NCEP气象再分析资料,计算了香港鹤嘴站14年的后向气流轨迹,并基于聚类分析研究其气候输送特征。刘娜等人^[131]通过计算潜在源贡献因子和浓度权重轨迹,研究了影响兰州市春季PM₁₀质量浓度的潜在源区以及不同源区对兰州市春季PM₁₀质量浓度贡献的差异。该类方法可以与经典源解析方法进行结合,在对气团样品分类后再进一步分别应用源解析模型,获得不同气团类型下的源解析结果。如图2所示为2014年北京APEC期间不同来向气团影响下颗粒物的分行业来源解析。

气流后向轨迹的另外一种应用是潜在源贡献分析,即PSCF(potential source contribution function)法,也被称为滞留时间分析法^[120,132]。利用该方法可初步确定影响空气质量的污染源区^[133]。基本做法是:首先将水平空间格点化,然后统计所有的气流轨迹,分析每个网格内的轨迹出现的概率,即该网格内气团经过的总的小时数除以总的时间。为了减小误差,通常将小时轨迹线性插值到更高分辨率(例如0.1 h),然后进行概率的统计计算,最后可以得到一个更为合理的传输概率场或称滞留时间场的区域分布。相关方法存在一定的不确定性,需要作一些特定的处理。例如,由于气流轨迹最后都必须抵达受体点,往往过高估计受体附近的贡献,可通过引入到受体点距离的函数来进行修正,得到条件概率场^[119,120];此外,气团传输途中是否受特定地区源的影响,依赖于气团在边界层内还是边界层上传输,为此,气流轨迹的高度需要特定的处理。丁爱军^[120]将边界层高度和轨迹的高度作为判据,只计算边界层内的轨迹点,从而可以获得相对更为准确的源贡献分析。

气流轨迹方法由于只考虑平流输送而没有考虑扩散等其他过程的影响,在开展源区解析时有较大的不确定性,而基于FLEXPART模型或Ding等人^[118]所发展的LPDM模型,在源-受体关系和潜在源区分析方面可以弥补相关不足,结合源排放清单可以获得

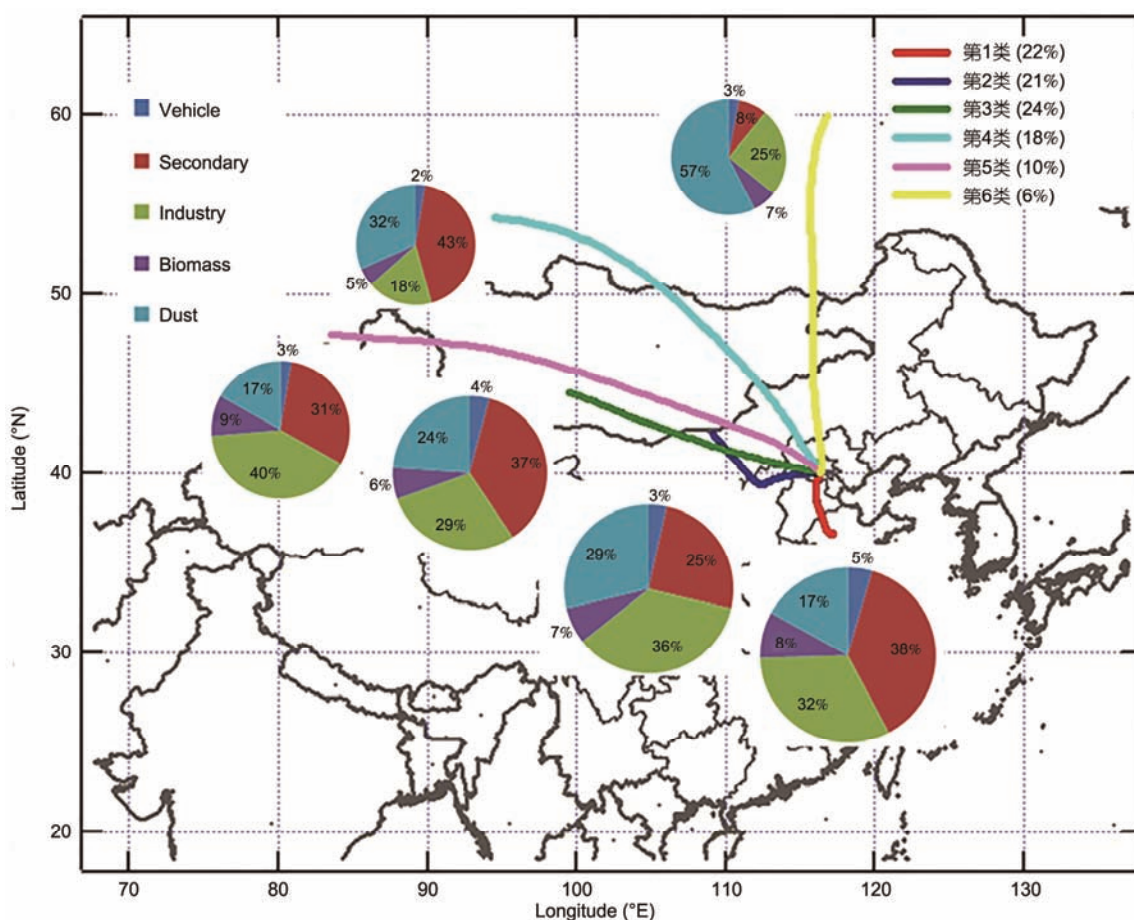


图2 APEC期间影响北京的不同气团中颗粒物来源解析(数据来源: 中国环境科学研究院)

Figure 2 Analysis of different influence of air mass sources of particulate in Beijing the during APEC (data sources: Chinese Research Academy Environmental Sciences)

较具定量的应用. 例如, Ding等人^[117]通过应用WRF-FLEXPART, 计算和分析了2007年在吉林省开展的一次航测试验飞机沿途一氧化碳的垂直结构源解析, 分别计算了华北平原北部、华北平原南部、辽宁省和吉林省的贡献; Ding等人^[118]应用LPDM计算分析了香港鹤嘴本底站2005~2007年一氧化碳在我国和东南亚不同地区的源解析及其季节变化.

虽然拉格朗日方法具有源区分析方面较直观、计算量相对较小等优势, 但由于没有考虑化学和二次转化过程, 主要适合于化学寿命相对较长的气体和颗粒物的源解析, 在实际工作中需要综合考虑这些不确定性与其他方法(如空气质量模型法)进行结合应用.

2.3 空气质量模型法

空气质量模型用数值方法表征气象、地形等环境要素下大气中排放、扩散传输、物理化学反应及清除

等主要的过程, 从而通过模拟计算获得空气质量数据. 空气质量模型的发展主要经历了三代^[134,135], 第一代空气质量模型主要包括了基于质量守恒定律的箱式模型, 基于湍流扩散统计理论的高斯模型和拉格朗日轨迹模式, 20世纪60年代以后开始广泛应用于研究大气问题; 第二代以欧拉网格数值模型为代表, 加入了气象参数和反应机制, 包括了区域氧化模型(ROM)、城市UAM模型以及区域酸沉降模型(RADM)等, 在20世纪80年代被广泛应用; 第三代空气质量模型的发展始于美国环保署的“一个大气”理念, 其目的是为了综合考虑各种大气问题. 源模式法是指利用空气质量模型对区域空气质量进行模拟, 从而得到污染物浓度的空间分布, 并识别外来污染源对受体污染物浓度的贡献以及预测未来年的减排贡献. 当前, 源模式法常用的空气质量模型有美国的CMAQ^[136]和CAMx^[137]、德国的EURAD^[138]、瑞典的

MAQS^[139]、中国的NAQPMS(嵌套网格空气质量预报模式系统)^[140]等. Wang等人^[141]应用CMAQ模式解析河北省PM_{2.5}来源, 结果表明区域传输对石家庄、邢台、邯郸的贡献分别为27.9%, 46.6%和40.4%. Baek等人^[142]也使用CMAQ模式解析了亚特兰大PM_{2.5}的来源. 然而, 排放清单、气象以及化学机制的不确定性是影响解析结果准确性的主要因素.

利用空气质量模型进行源解析的传统方法是基于敏感性分析. 其实现途径主要分两大类: 一类是Brute force法(灭灯法), 即通过关闭或削减某一污染源, 从而得到该源对颗粒物浓度的贡献^[12], 这种方法较为简单, 可以在多种模式中进行应用, 同时能够了解污染源变化后污染物各组分的变化情况, 可为后续减排效果评估做引导. 程丹丹^[143]采用Brute force法估算周边各地区对邯郸市PM_{2.5}的贡献, 结果表明河北省对邯郸市PM_{2.5}的贡献最大, 达到67.9%; 其次为山西省, 其贡献率为7.38%; 河南省的贡献率为6.95%, 山东省的贡献率为5.48%, 京津地区对邯郸市的污染贡献率最小, 仅为1.09%. 然而, 这种方法的缺点是改变了化学平衡, 其间接效应可能改变二次颗粒物的反应状态, 同时每改变一个源就要增加一次实验, 所需计算量大, 耗时长. 另一类是DDM(decoupled direct method)法, 即通过直接求解模型灵敏度方程组得到颗粒物源解析结果, 这种方法真实反映了实际情况下污染物浓度对某个变量的灵敏度^[144], 相对于Brute force法具有计算效率更高、计算结果更为准确等优点. 王丽涛等人^[145]使用Brute force和DDM方法分别解析石家庄市和北京市PM_{2.5}来源, 结果表明当PM_{2.5}浓度贡献较低时, 两种方法计算得到的贡献率结果非常接近, 随着浓度贡献的增加, Brute force方法得到的贡献率越来越明显地高于DDM法计算的贡献率.

近年来, 基于示踪技术的源模式法也称源追踪法得到较快发展, 即通过标识和追踪各类源排放出的污染物在大气中的输送、扩散、转化和沉降等过程, 利用质量守恒估算出不同排放源的浓度贡献^[146]. 示踪技术最早由Yarwood等人^[147]应用于CAMx的臭氧源示踪技术(OSAT)之后应用于颗粒物的源示踪技术. 该方法与基于敏感性分析法相比, 其优点是不会改变化学平衡结构, 能一次性准确地识别出各类源的贡献, 不需要进行多次运算, 耗时相对较短. 常用的颗粒物源追踪模型有SOEM(Source-Oriented Ex-

ternal Mixture)^[148]以及在其基础上改进而来的ISAM(Integrated Source Apportionment Method)^[149]、PSAT(Particulate Source Apportionment Technology)^[150]. Bonyoung等分析了颗粒物源示踪技术(PSAT)、去耦合直接法(DDM)以及灭灯法在分析颗粒物源来源结果的不同, 发现PSAT的结果在当二次污染物为主要颗粒物成分时与实际情况有较大差异; DDM在分析存在非线性化学反应时存在较大偏差^[151]. 目前, 源追踪法在颗粒物源解析的研究中得到广泛的运用^[152~154]. 例如: Wang等人^[155]利用PSAT模型解析上海秋季霾污染的来源, 结果表明本地排放对市中心与郊区站点PM_{2.5}浓度分别贡献50%和28%, 本地交通源对市中心站点PM_{2.5}浓度贡献最大, 其次为工业过程源, 而就郊区站点而言, 工业过程源贡献最大. Wagstrom和Pandis^[152]采用PMCAMx模型结合PSAT技术解析美国东部细颗粒物来源, 并分析不同季节下污染排放源对受体贡献. Skylakou等人^[156]同样使用耦合PSAT技术的PMCAMx模型研究了巴黎夏季和冬季区域污染输送对一次和二次颗粒物浓度的贡献. 香港科技大学Wu等人^[157]采用WRF-SMOKE-CAMx模式结合PSAT技术研究了香港及珠江三角洲地区的细颗粒物来源问题, 发现对大部分城市而言, 区域输送和机动车是主要的贡献源. 薛文博等人^[158]以CAMx及PSAT为工具进行了初步研究, 分析了全国31个省市的PM_{2.5}及其关键组分的区域来源和输送特征. 安静宇等人^[159]利用PSAT方法2013年1月重污染过程中上海市PM_{2.5}及其关键组分的来源进行了解析, 研究表明工业排放和扬尘是主要的排放源.

3 颗粒物动态源解析方法发展面临的挑战

作为一种新技术, 颗粒物动态源解析自发展以来长期作为一种科研工具, 用于针对污染过程的高时间分辨率来源分析. 随着大气重污染过程应对以及城市颗粒物来源解析需求的提出, 颗粒物动态源解析技术逐渐向一种面对管理需求的应用技术发展, 即其技术需要稳定、目标为管理服务、运行需业务化. 本文将从技术、科学、管理三方面提出该技术目前面临的挑战.

3.1 技术挑战

颗粒物动态源解析技术相比于经典源解析, 最大的技术优势为时间分辨率高、反应迅速、计算过程

快捷,但无论是哪一种颗粒物动态源解析技术均有其自身的局限.这些局限主要源自其技术原理、输入数据类型、应用范围等,尤其是在面向管理的实际应用中,这些局限性将成为“业务化”最大的障碍.

基于在线颗粒物成分数据和受体模型的动态源解析同时受制于输入数据和受体模型.如前所述,目前可以用于动态源解析的输入数据主要为在线颗粒物成分数据,如基于在线离子色谱测量的水溶性离子、基于在线热光法测量的有机碳和元素碳、基于在线XRF测量的重金属元素、基于单颗粒飞行时间质谱的单颗粒物化学成分及混合特征等.相比于经典源解析方法中成分的测量方式,在线测量方法由于其采样、样品处理及分析过程的高时间分辨率,在一定程度上牺牲了精度,或者由于仪器设计原理的限制而只能测量部分粒径范围的颗粒物,在反映PM_{2.5}族群的代表性上有所欠缺.此外,由于在线分析方法的限制,在经典源解析样品分析中可以分析且对某些源类有特征指示性的某些关键物种(如土壤尘或扬尘指示物硅、铝等)较难实现在线分析.

基于物理模型和空气质量模型模拟的颗粒物动态源解析相比于经典源解析和基于在线成分观测的源解析方法有其独特的优势,即可以同时模拟颗粒物的时间、空间来源,但其局限性也非常明显.如物理模型可以给出影响受体点气团的时空分布和贡献比例,但对于行业排放贡献却难以评估,基于空气质量模型的源解析可以实现不同行业排放源时空贡献的多维分析,但在模拟某些关键源时(如扬尘、生物质燃烧等),由于排放源清单的限制,结果的不确定性将大大增加.

3.2 科学挑战

近年来多项研究从不同技术路线对颗粒物动态源解析进行了探索,在研发和应用中取得了进展^[9,100,160].新方法的应用,为细致认知重污染过程颗粒物理化特征变化、污染过程的成因解析提供了新的技术途径.虽然“动态”源解析方法可以实现针对大气颗粒物污染过程来源的定性或半定量解析^[161],但该技术在实际应用中还需解答和克服多个技术问题和科学问题,具体梳理如下.

(1) 如何较准确地识别关键排放源的“新鲜”与“老化”状态,并定量评估老化后颗粒物成分谱对颗粒物“动态”解析结果的影响.大气复合污染过程的

复杂性和颗粒物中化学成分来源的多样性是影响颗粒物来源解析准确性的重要因素,尤其是新鲜排放源“老化”过程和二次颗粒物(二次粒子)的存在^[70,162].颗粒物源解析技术的“动态”化过程中,随着时间分辨率的提高,其受到二次转化过程的影响可能更加明显,因此,如何在颗粒物老化过程中建立“源-受体”关系是“动态”源解析研究中亟需攻克的问题.

(2) 如何确定气象条件在重污染过程“动态”生消过程中对源解析的干扰.影响重污染过程发生及发展的因素非常复杂,颗粒物污染是内因,气象条件是外因.多数情况下,在区域排放源变化不大的情况下,大气重污染过程主要受到不利扩散的气象条件影响^[163].气象过程可以在短时间内使排放源对受体的影响成倍放大,也可以使影响受体的排放源发生时空维度的巨大变化.因此,颗粒物源解析技术“动态化”后,除了颗粒物二次生成过程对解析结果的影响更可能增大之外,气象因素变化也会引起气团的剧烈变化而造成的排放源变化,为颗粒物源解析的准确性带来很大挑战.

(3) 如何对不同技术路线的颗粒物源解析方法进行科学验证.由于受到多种因素影响,颗粒物源解析技术在发展中面临的一个重要问题是如何准确、科学地进行验证评估.定量评估不同方法对源解析结果造成的差异,对于深入了解不同源解析方法的优势和适用性十分重要.近年来,我国研究者在不同年份、不同季节、不同地区开展了多项源解析研究,但缺乏不同方法比对的数据支撑.张延君等人^[12]基于美国佐治亚州亚特兰大的Jefferson Street(JST)站点2001年7月PM_{2.5}多种源解析研究为例,比较并分析了各种源解析结果的异同和导致差异的原因,发现在使用CMB-无机, CMB-MM法, PMF, PMF-new法, CMB-LGO, CMAQ及Ensemble model时,无论是机动车排放源^[164~166]、生物质燃烧源^[164,165,167~171]还是燃煤源^[164,172],均有较大偏差.因此,针对不同技术路线的颗粒物源解析方法进行综合验证是十分必要的.

随着源解析技术的发展,有研究者使用混合模型或复合模型进行源解析研究,如Hu等人^[173]提出的颗粒物混合源解析方法(a hybrid SM-RM particulate matter source apportionment approach),即利用扩散模型的敏感性分析工具进行PM_{2.5}源解析, Shi等人^[21]利用PCA/MLR-CMB和PMF-CMB方法,将因子分析法和化学质量平衡法相结合以开展源解析研究,

相比于传统方法,新方法在一定程度上可以克服共线性、气象因素及二次过程的影响,也同时为颗粒物源解析方法的综合验证提供了更好的工具.

3.3 应用和管理

颗粒物源解析技术是一种研究工具,同时也是面对大气环境管理需求的应用工具,在我国大气颗粒物污染防治需求猛增的今天,颗粒物源解析成为我国城市大气污染治理的重点工作之一.2013年以来,环境保护部陆续发布了《大气颗粒物源解析技术指南》等技术文件,用以指导城市颗粒物源解析研究工作.颗粒物动态源解析技术,也作为经典源解析方法的一种补充而被列入《颗粒物源解析技术路线》.与经典方法相比,除颗粒物动态源解析所依赖的数据采集方式、数据源格式、计算模型等技术环节外,其应用定位、管理方法等也应为较高的解析时间分辨率、快速地计算反应周期、动态的解析结果输出而确定和设计.

(i) 应用定位. 颗粒物动态源解析的应用定位在于对大气重污染过程中的颗粒物来源进行快速、动态的解析,是在经典源解析方法基础上对颗粒物源解析技术的有益发展,是颗粒物源解析技术体系的重要补充.

从应用领域来看,经典颗粒物源解析通常用于掌握城市及区域颗粒物整体污染特征,解析颗粒物污染来源,为制定颗粒物污染防治规划措施提供科学支撑,以及评估大气污染措施实施效果.相比之下,颗粒物动态源解析技术由于大大提高了时间分辨率,并缩短了计算过程,更加适用于城市和区域空气质量管理工作中重污染天气应对,如在城市大气重污染天气应急预案启动后,对应急控制措施效果进行及时快速评估,并依据解析结果对应急措施进行动态调整,该技术的应用将有助于提高重污染天气条件下颗粒物污染应急控制的科学性和实效性.此外,颗粒物动态源解析技术与经典源解析方法相结合,有利于将颗粒物污染防治的短期手段和长期对策结合起来,更加提高空气质量管理精细化 and 精准程度.

(ii) 管理需求. 与经典源解析方法一样,颗粒物动态源解析技术的应用和推广依赖于严谨的质量

控制规程、可靠的计算模型、科学的使用方法.因此,在将颗粒物动态源解析技术作为城市与区域大气污染防治(尤其是重污染天气应急控制)中一项重要技术工具之前,需梳理其关键管理技术和管理环节,尽快出台相关基础技术指南和导则,并通过数据和经验积累,边研究、边应用、边验证,进一步完善和丰富颗粒物动态源解析技术体系,以科学指导使用者针对具体问题开展业务化应用.

4 总结与展望

颗粒物动态源解析技术作为新发展的一类源解析方法,近年来不断在科学研究和颗粒物污染防治工作中得以应用.其作为经典源解析技术体系的补充,在一定程度上丰富了针对大气重污染过程中颗粒物来源解析的方法,可提供较高时间分辨率的解析结果,为科学研究和管理决策提供及时的依据.

在线颗粒物成分测量加受体解析模型法和基于大气物理和区域空气质量模型法是开展颗粒物动态源解析的主要方法.相对而言,基于颗粒物在线成分测量加受体解析模型法(尤其是定量成分浓度数据)更加适用于对受体颗粒物进行分行业定量解析;而基于大气物理和区域空气质量模型的源解析不但可以提供实时动态的高时间分辨率源解析结果,还可以提供空间分布和传输途径信息,为区域颗粒物污染的联防联控提供决策依据.

随着我国大气污染防治工作的持续深入和细化,环保部、区域和城市环保部门逐渐将空气质量达标工作和大气重污染过程应急防治工作相结合,对于颗粒物动态源解析技术的需求也将增大,研究者或管理者将有更多的机会开发、使用和检验该类技术.在此背景下,应充分认识到颗粒物动态源解析技术在使用中的制约因素,如提高时间分辨率后,新鲜排放源的老化过程和二次转化过程对源解析准确性的影响将更加明显,气象因素对污染过程中颗粒物的来源变化的影响将加强,等等.此外,作为一种新兴技术,颗粒物动态源解析技术虽然已经在研究和环境管理工作中得到一定应用,但其采样结果的代表性、计算原理的科学性、模拟结果的有效性、解析的准确性、方法的适用性等,都有待研究、考察和验证.

参考文献

- 1 Fang M, Chan C K, Yao X H. Managing air quality in a rapidly developing nation: China. *Atmos Environ*, 2009, 43: 79–86
- 2 Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China. *Atmos Environ*, 2008, 42: 1–42
- 3 Chen Y, Xie S D. Temporal and spatial visibility trends in the Sichuan Basin, China, 1973 to 2010. *Atmos Res*, 2012, 112: 25–34
- 4 Tao J, Zhang L M, Gao J, et al. Aerosol chemical composition and light scattering during a winter season in Beijing. *Atmos Environ*, 2015, 110: 36–44
- 5 Guo S, Hu M, Misti L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 17373–17378
- 6 Sun Y, Jiang Q, Wang Z, et al. Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013. *J Geophys Res*, 2014, 119: 4380–4398
- 7 Liu X, Li J, Qu Y, et al. Formation and evolution mechanism of regional haze: A case study in the megacity Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 4501–4514
- 8 Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*, 2014, 514: 218–222
- 9 Gao J, Zhang Y, Zhang M, et al. Photochemical properties and source of pollutants during continuous pollution episodes in Beijing. *J Environ Sci*, 2014, 26: 44–53
- 10 Dai S G, Zhu T, Bai Z P. Application and development of receptor models for the source apportionment of airborne particulate matter (in Chinese). *Chin Environ Sci*, 1995, 4: 252–257 [戴树桂, 朱坦, 白志鹏. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展. *中国环境科学*, 1995, 4: 252–257]
- 11 Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, et al. Review of $PM_{2.5}$ source apportionment methods in China (in Chinese). *Acta Sci Nat Univ Peking*, 2014, 50: 1141–1154 [郑玫, 张延君, 闫才青, 等. 中国 $PM_{2.5}$ 来源解析方法综述. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 50: 1141–1154]
- 12 Zhang Y J, Zheng M, Cai J, et al. Comparison and overview of $PM_{2.5}$ source apportionment methods (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 109–121 [张延君, 郑玫, 蔡靖, 等. $PM_{2.5}$ 源解析方法的比较与评述. *科学通报*, 2015, 60: 109–121]
- 13 Hopke P K. Recent developments in receptor modeling. *J Chemometr*, 2003, 17: 255–265
- 14 Watson J G, Chen L W A, Chow J C, et al. Source apportionment: Findings from the U.S. supersites program. *J Air Waste Manage*, 2008, 58: 265–288
- 15 Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmos Environ*, 1985, 19: 9–25
- 16 Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometr Intell Lab*, 1997, 37: 23–35
- 17 Henry R C. Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemometr Intell Lab*, 2003, 65: 179–189
- 18 Feng Y C, Bai Z P, Zhu T. The principle and application of Improved-Source-Apportionment technique of atmospheric particulate matter (in Chinese). *Environ Sci*, 2002, 23(Suppl): 106–108 [冯银厂, 白志鹏, 朱坦. 大气颗粒物二重源解析技术原理与应用. *环境科学*, 2002, 23(Suppl): 106–108]
- 19 Zheng M, Cass G R, Schauer J J, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in the southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2361–2371
- 20 Shi G L. The study and application of the combined receptor models for ambient particulate matter source apportionment (in Chinese). Doctor Dissertation. Tianjin: Naikai University, 2010 [史国良. 大气颗粒物来源解析复合受体模型的研究和应用. 博士学位论文. 天津: 南开大学, 2010]
- 21 Shi G L, Li X, Feng Y C, et al. Combined source apportionment, using positive matrix factorization-chemical mass balance and principal component analysis/multiple linear regression-chemical mass balance models. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2929–2937
- 22 Shi G L, Feng Y C, Zeng F, et al. Use of a nonnegative constrained principal component regression chemical mass balance model to study the contributions of nearly collinear sources. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8867–8873
- 23 Marmur A, Unal A, Mulholland J A, et al. Optimization-based source apportionment of $PM_{2.5}$ incorporating gas-to-particle ratios. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3245–3254
- 24 Shi G L, Tian Y Z, Zhang Y F, et al. Estimation of the concentrations of primary and secondary organic carbon in ambient particulate matter: Application of the CMB-Iteration method. *Atmos Environ*, 2011, 45: 5692–5698
- 25 Paatero P. The multilinear engine: A table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n -way parallel factor analysis model. *J Comput Graph Statist*, 1999, 8: 854–888

- 26 Liu G R, Shi G L, Tian Y Z, et al. Physically constrained source apportionment (PCSA) for polycyclic aromatic hydrocarbon using the Multilinear Engine 2-species ratios (ME2-SR) method. *Sci Total Environ*, 2015, 502: 16–21
- 27 Polissar A V, Hopke P K, Poirot R L. Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4604–4621
- 28 Tian Y Z, Shi G L, Han B, et al. Using an improved Source Directional Apportionment method to quantify the $PM_{2.5}$ source contributions from various directions in a megacity in China. *Chemosphere*, 2015, 119: 750–756
- 29 Paatero P. A weighted non-negative least squares algorithm for three-way “PARAFAC” factor analysis. *Chemometr Intell Lab*, 1997, 38: 223–242
- 30 Karanasiou A A, Siskos P A, Eleftheriadis K. Assessment of source apportionment by positive matrix factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fractions. *Atmos Environ*, 2009, 43: 3385–3395
- 31 Shi G L, Tian Y Z, Ye S, et al. Source apportionment of synchronous size segregated fine and coarse particulate matters, using an improved three-way factor analysis model. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 1182–1190
- 32 Wu D, Bi X, Deng X, et al. Effect of atmospheric haze on the deterioration of visibility over the Pearl River Delta (in Chinese). *Acta Meteorol Sin*, 2006, 64: 510–517 [吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究. *气象学报*, 2006, 64: 510–517]
- 33 Sun Y, Zhuang G, Tang A, et al. Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Haze-Fog episodes in Beijing. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3148–3155
- 34 Yang F, He K, Ye B, et al. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 1449–1457
- 35 Zhang J K, Sun Y, Liu Z R, et al. Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 2887–2903
- 36 Chen R J, Zhao Z H, Kan H D. Heavy smog and hospital visits in Beijing, China. *Am J Respir Crit Care Med*, 2013, 188: 1170–1171
- 37 Zhang Q, He K B, Huo H. Cleaning China’s air. *Nature*, 2012, 484: 161–162
- 38 Zhu T, Feng Y C. Analytical principles, techniques and applications of atmospheric particulate matter (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012 [朱坦, 冯银厂. 大气颗粒物来源解析原理、技术及应用. 北京: 科学出版社, 2012]
- 39 Zhang Q, Canagaratna M R, Jayne J T, et al. Time and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes. *J Geophys Res*, 2005, 110: D07S09
- 40 Williams B J, Goldstein A H, Kreisberg N M, et al. Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 11577–11603
- 41 Dreyfus M A, Adou K, Zucker S M, et al. Organic aerosol source apportionment from highly time resolved molecular composition measurements. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2901–2910
- 42 Zhao X M, Huang Y Z. Beta ray method compare with trace oscillation balance method of ambient air monitoring equipment for $PM_{2.5}$ (in Chinese). *Guangdong Sci Technol*, 2013, 24: 223 [赵雪美, 黄银芝. β 射线法与微量振荡天平法的环境空气 $PM_{2.5}$ 在线监测设备应用比较. *广东科技*, 2013, 24: 223]
- 43 Ouyang S H. Summarization on $PM_{2.5}$ online monitoring technique (in Chinese). *China Environ Protec Indust*, 2012, 4: 14–18 [欧阳松华. $PM_{2.5}$ 在线监测技术概述. *中国环保产业*, 2012, 4: 14–18]
- 44 Zhou Y, Wang T, Gao X, et al. Continuous observation of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ at Mount Tai (1534 m asl) in centra-eastern China. *J Atmos Chem*, 2010, 64: 107–127
- 45 Zhou M, Chen C H, Wang H L, et al. Chemical characteristics of particulate matters during air pollution episodes in autumn of Shanghai, China (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2012, 32: 81–92 [周敏, 陈长虹, 王红丽. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征. *环境科学学报*, 2012, 32: 81–92]
- 46 Wu W, Wang T. On the performance of a semi-continuous $PM_{2.5}$ sulphate and nitrate instrument under high loading of particulate and sulphur dioxide. *Atmos Environ*, 2007, 41: 5442–5451
- 47 Li H, Han Z, Cheng T, et al. Agricultural fire impacts on the air quality of Shanghai during summer harvest time. *Aerosol Air Qual Res*, 2010, 10: 95–101
- 48 Yuan C, Wang T, Gao X M, et al. Evaluation of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ measurements using ambient $PM_{2.5}$ real-time monitoring instruments (in Chinese). *Environ Chem*, 2012, 31: 1808–1815 [袁超, 王韬, 高晓梅, 等. 大气 $PM_{2.5}$ 在线监测仪对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的测定评价. *环境化学*, 2012, 31: 1808–1815]
- 49 Yuan C. Evaluation of ambient $PM_{2.5}$ real-time monitoring instruments and online measurement of inorganic water soluble ions in Hong Kong (in Chinese). Master Dissertation. Jinan: Shandong University, 2012 [袁超. 香港 $PM_{2.5}$ 水溶性离子的在线监测仪器评估及理化特征分析. 硕士学位论文. 济南: 山东大学, 2012]

- 50 Duan F K, He K B, Liu X D, et al. Progress in carbon containing aerosols: Organic carbon and elemental carbon (in Chinese). *Chin J Environ Eng*, 2007, 8: 1–8 [段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳. *环境工程学报*, 2007, 8: 1–8]
- 51 Huang H, Li S C, Cao J J, et al. Progress of sampling and analysis of aerosol organic and elemental carbon (in Chinese). *J Analyt Sci*, 2006, 22: 225–229 [黄虹, 李顺诚, 曹军骥, 等. 大气气溶胶中有机碳和元素碳监测方法的进展. *分析科学学报*, 2006, 22: 225–229]
- 52 Huan N, Zeng L M, Shao M. Review of measurement techniques about organic carbon and elemental carbon in atmospheric particles (in Chinese). *Acta Sci Nat Univ Peking*, 2005, 41: 957–964 [郝宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展. *北京大学学报*, 2005, 41: 957–964]
- 53 Hu M, Deng Z Q, Wang Y, et al. Comparison of EC OC in $PM_{2.5}$ between filter sampling off-line analysis and *in situ* on-line measurement (in Chinese). *Environ Sci*, 2008, 29: 3297–3303 [胡敏, 邓志强, 王轶, 等. 膜采样离线分析与在线测定大气细粒子中元素碳和有机碳的比较. *环境科学*, 2008, 29: 3297–3303]
- 54 An X X. The use and maintenance of organic carbon semi-continuous analyzer (in Chinese). *Anal Instrum*, 2015, 2: 90–93 [安欣欣. 有机碳元素碳半连续分析仪的使用与维护. *分析仪器*, 2015, 2: 90–93]
- 55 Ding Q, Liu J G, Lu Y H. Research and development of an on-line carbonaceous aerosol analyzer (in Chinese). *Chin J Sci Instrum*, 2014, 35: 1246–1253 [丁晴, 刘建国, 陆亦怀, 等. 大气有机碳/元素碳在线分析仪的研制. *仪器仪表学报*, 2014, 35: 1246–1253]
- 56 Qi W Q, Wang Z G. X-ray fluorimetric analysis method and its application in environmental monitoring (in Chinese). *Admin Tech Environ Monit*, 2004, 16: 9–12 [齐文启, 汪志国. X 射线荧光分析法及其在环境监测中的应用. *环境监测管理与技术*, 2004, 16: 9–12]
- 57 Li L, Xiang H, Li X F. Application of Xact™ 625 automated multi-metals monitor for ambient air (in Chinese). *Environ Ecol Three Gorges*, 2012, 34: 36–38 [李礼, 向洪, 李学峰. Xact-625 型环境空气多金属在线分析仪的应用. *三峡环境与生态*, 2012, 34: 36–38]
- 58 Huang C, Zhai C Z, Li L, et al. Analysis of the features of metal elements in $PM_{2.5}$ of Chongqing main districts (in Chinese). *J Chongqing Technol Business Univ (Nat Sci Ed)*, 2014, 31: 93–96 [黄翠, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆主城区中金属元素组分特征分析. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2014, 31: 93–96]
- 59 Jayne J T, Leard D C, Zhang X, et al. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci Technol*, 2000, 33: 49–70
- 60 Zhang Y M, Sun J Y, Zhang X Y, et al. Application of aerosol mass spectrometer in the characterization of ambient aerosol (in Chinese). *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]
- 61 Noble C A, Prather K A. Real-time measurement of correlated size and composition profiles of individual atmospheric aerosol particles. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2617–2680
- 62 Carson P G, Neubauer K R, Johnston M V, et al. Online chemical-analysis of aerosols by rapid single-particle mass-spectrometry. *J Aerosol Sci*, 1995, 26: 535–545
- 63 Murphy D M, Thomson D S, Middlebrook A M, et al. *In situ* single-particle characterization at Cape Grim. *J Geophys Res-Atmos*, 1998, 103: 16485–16491
- 64 Noble C A, Nordmeyer T, Salt K, et al. Aerosol characterization using mass spectrometry. *Trends Anal Chem*, 1994, 13: 218–222
- 65 Huang H J, Liu H N, Jiang W M, et al. Physical and chemical characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Nanjing (in Chinese). *Clim Environ Res*, 2006, 11: 713–722 [黄辉军, 刘红年, 蒋维楣, 等. 南京市 $PM_{2.5}$ 物理化学特性及来源解析. *气候与环境研究*, 2006, 11: 713–722]
- 66 Wang X H, Zhao Q B, Cui H X. $PM_{2.5}$ source apportionment at suburb of Shanghai in winter based on real time monitoring (in Chinese). *J Nanjing Univ (Nat Sci)*, 2015, 51: 517–523 [王晓浩, 赵倩彪, 崔虎雄. 基于在线监测的上海郊区冬季 $PM_{2.5}$ 来源解析. *南京大学学报(自然科学)*, 2015, 51: 517–523]
- 67 Liu L, Zou C W. Research on source apportionment of atmospheric particulates by coupling the model of CMB and PMF (in Chinese). *J Chendou Univ Inf Technol*, 2013, 28: 557–561 [刘莉, 邹长武. 耦合 CMB、PMF 模型对大气颗粒物源解析的研究. *成都信息工程学院学报*, 2013, 28: 557–561]
- 68 Zhang Q, Alfarra M R, Worsnop D R, et al. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4938–4952
- 69 Zhang Q, Worsnop D R, Canagaratna M R, et al. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: Insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 3289–3311
- 70 Liu Z R, Wang Y S, Liu Q, et al. Source apportionment of ambient fine particle from combined size distribution and chemical composition data during summertime in Beijing. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2013, 13: 1367–1397
- 71 Huang X F, He L Y, Xue L, et al. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric fine particles during 2010 Shanghai World Expo. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 4897–4907
- 72 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. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 1865–1877
- 73 Buseck P R, Posfai M. Airborn minerals and related aerosol particles: Effects on climate and environment. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 90: 3372–3379
- 74 Ro C, Oh K, Kim H, et al. Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: Characterizing “Asian Dust” deposited with rainwater in Seoul, Korea. *Atmos Environ*, 2001, 35: 4995–5005
- 75 Li X L, Zhu J Q, Guo P L, et al. The source identification and apportionment of aerosol particles in the atmosphere by scanning nuclear microprobes (in Chinese). *Nucl Tech*, 2004, 27: 27–34 [李晓琳, 朱节清, 郭盘林, 等. 基于扫描核探针技术的大气气溶胶单颗粒物源识别与解析方法研究与应用. *核技术*, 2004, 27: 27–34]
- 76 Liu P, Ziemann P J, Kittelson D B, et al. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence. 1. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzles expansions. *Aerosol Sci Technol*, 1995, 22: 293–313
- 77 Carson P G, Neubauer K R, Johnston M V, et al. Online chemical-analysis of aerosols by rapid single-particle mass-spectrometry. *J Aerosol Sci*, 1995, 26: 535–545
- 78 Noble C A, Nordmeyer T, Salt K, et al. Aerosol characterization using mass spectrometry. *Trends Anal Chem*, 1994, 13: 218–222
- 79 Gard E, Mayer J E, Morrical B D, et al. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS. *Anal Chem*, 1997, 69: 4083–4091
- 80 Guazzotti S A, Coffee K R, Prather K A. Continuous measurements of size-resolved particle chemistry during INDOEX Intensive Field Phase 99. *J Geophys Res Atmos*, 2001, 106: 28607–28627
- 81 Middlebrook A M, Murphy D M, Lee S H, et al. A comparison of particle mass spectrometers during the 1999 Atlanta Supersite Project. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108: 8424
- 82 Beddows D C S, Donovan R J, Harrison R M, et al. Correlations in the chemical composition of rural background atmospheric aerosol in the UK determined in real time using time-of-flight mass spectrometry. *J Environ Monitor*, 2004, 6: 124–133
- 83 Dall’Osto M, Harrison R M. Chemical characterisation of single airborne particles in Athens (Greece) by ATOFMS. *Atmos Environ*, 2006, 40: 7614–7631
- 84 Dall’Osto M, Harrison R M, Beddows D C S, et al. Single-particle detection efficiencies of aerosol time-of-flight mass spectrometry during the North Atlantic marine boundary layer experiment. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5029–5035
- 85 Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 1213–1236
- 86 Moffet R C, de Foy B, Molina L T, et al. Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 4499–4516
- 87 Zhang Y, Wanga X, Chen H, et al. Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry. *Chemosphere*, 2009, 74: 501–507
- 88 Healy R M, Hellebust S, Kourichev I, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Cork Harbour, Ireland using a combination of single particle mass spectrometry and quantitative semi-continuous measurements. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 9593–9613
- 89 Kamphus M, Ettner-Mahl M, Klimach T, et al. Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: Single particle analysis during the Cloud and Aerosol Characterization Experiment (CLACE 6). *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 8077–8095
- 90 Eatough D J, Grover B D, Woolwine W R, et al. Source apportionment of 1 h semi-continuous data during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR) using positive matrix factorization. *Atmos Environ*, 2008, 42: 2706–2719
- 91 Pekney N J, Davidson C I, Bein K J, et al. Identification of sources of atmospheric PM at the Pittsburgh Supersite, Part I: Single particle analysis and filter based positive matrix factorization. *Atmos Environ*, 2006, 40: 411–423
- 92 Bein K J, Zhao Y, Pekney N J, et al. Identification of sources of atmospheric PM at the Pittsburgh Supersite, Part II: Quantitative comparisons of single particle, particle number, and particle mass measurements. *Atmos Environ*, 2006, 40: 424–444
- 93 Bein K J, Zhao Y, Johnston M V, et al. Identification of sources of atmospheric PM at the Pittsburgh Supersite, Part III: Source characterization. *Atmos Environ*, 2007, 41: 3974–3992
- 94 Pekney N J, Davidson C I, Robinson A, et al. Major Source Categories for $PM_{2.5}$ in Pittsburgh using PMF and UNMIX. *Aerosol Sci Technol*, 2006, 40: 910–924
- 95 Dreyfus M A, Adou K, Zucker S M, et al. Organic aerosol source apportionment from highly time resolved molecular composition measurements. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2901–2910
- 96 Bi X H, Zhang G H, Li L, et al. Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China. *Atmos Environ*, 2011, 45: 3447–3453
- 97 Yang F, Chen H, Wang X N, et al. Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and

- formation mechanism. *Atmos Environ*, 2009, 43: 3876–3882
- 98 Yang F. Application of single-particle time-of-flight mass spectrometry (ATOFMS) in the study of mixing state of aerosols research in urban atmosphere (in Chinese). Doctor Dissertation. Shanghai: Fudan University, 2010 [杨帆. 运用单颗粒气溶胶飞行时间质谱对城市大气气溶胶混合状态的研究. 博士学位论文. 上海: 复旦大学, 2010]
 - 99 Wang X F, Zhang Y P, Chen H, et al. Particulate nitrate formation in highly polluted urban area: A case study by single particle mass spectrometry in Shanghai. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3061–3066
 - 100 Allen J O, Fergenson D P, Gard E E, et al. Particle detection efficiencies of aerosol time of flight mass spectrometers under ambient sampling conditions. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 211–217
 - 101 Kane D B, Johnston M V. Size and composition biases on the detection of individual ultrafine particles by aerosol mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4887–4893
 - 102 Reilly P T A, Lazar A C, Gieray R A, et al. The elucidation of charge-transfer-induced matrix effects in environmental aerosols via real-time aerosol mass spectral analysis of individual airborne particles. *Aerosol Sci Technol*, 2000, 33: 135–152
 - 103 Wenzel R J, Prather K A. Improvements in ion signal reproducibility obtained using a homogeneous laser beam for on-line laser desorption/ionization of single particles. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004, 18: 1525–1533
 - 104 Hinds W C. *Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. New York: John Wiley, 1982
 - 105 Wenzel R J, Liu D Y, Edgerton E S, et al. Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the Atlanta Supersite Experiment: 2. Scaling procedures. *J Geophys Res*, 2003, 108: 8427
 - 106 Qin X, Bhawe P V, Prather K A. Comparison of two methods for obtaining quantitative mass concentrations from aerosol time-of-flight mass spectrometry measurements. *Anal Chem*, 2006, 78: 6169–6178
 - 107 Ault A P, Moore M J, Furutani H, et al. Impact of emissions from the Los Angeles port region on San Diego air quality during regional transport events. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3500–3506
 - 108 Reinard M S, Johnston M V. Ion formation mechanism in laser desorption ionization of individual nanoparticles. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2008, 19: 389–399
 - 109 Pratt K A, Prather K A. Real-time, single-particle volatility, size, and chemical composition measurements of aged urban aerosols. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8276–8282
 - 110 Spencer M T, Prather K A. Using ATOFMS to determine OC/EC mass fractions in particles. *Aerosol Sci Technol*, 2006, 40: 585–594
 - 111 Ferge T, Karg E, Schröppel A, et al. Fast determination of the relative elemental and organic carbon content of aerosol samples by on-line single-particle aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3327–3335
 - 112 Tolocka M P, Reinard M S, Lake D A, et al. Characterization of short-term particulate matter events by real-time single particle mass spectrometry. *Aerosol Sci Technol*, 2006, 40: 873–882
 - 113 Reinard M S, Adou K, Martini J M, et al. Source characterization and identification by real-time single particle mass spectrometry. *Atmos Environ*, 2007, 41: 9397–9409
 - 114 Ancelet T, Davy P K, Mitchell T, et al. Identification of particulate matter sources on an hourly time-scale in a wood burning community. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 4767–4774
 - 115 Gao J, Peng X, Chen G, et al. Insights into the chemical characterization and sources of PM_{2.5} in Beijing at a 1-h time resolution. *Sci Total Environ*, 2016, 542: 162–171
 - 116 Shi G L, Xu J, Peng X, et al. Using a new WALSPMF model to quantify the source contributions to PM_{2.5} at a harbour site in China. *Atmos Environ*, 2016, 126: 66–75
 - 117 Ding A J, Wang T, Xue L K, et al. Transport of north China air pollution by mid-latitude cyclones: Case study of aircraft measurements in summer 2007. *J Geophys Res*, 2009, 114: D08304
 - 118 Ding A J, Wang T, Fu C B. Transport characteristics and origins of carbon monoxide and ozone in Hong Kong, South China. *J Geophys Res*, 2013, 118: 9475–9488
 - 119 Wang Q. Study of air pollution transportation source in Shanghai using trajectory model (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2013, 26: 357–363 [王茜. 利用轨迹模式研究上海大气污染的输送来源. 环境科学研究, 2013, 26: 357–363]
 - 120 Ding A J. A study on the variation and transport character of air pollutants in lower atmosphere over East Asia (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2004 [丁爱军. 东亚地区低层空气污染物变化特征与输送规律研究. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2004]
 - 121 Guo H, Ding A J, Wang T, et al. Source origins, modeled profiles and apportionments of halogenated hydrocarbons in the greater Pearl River Delta region, southern China. *J Geophys Res*, 2009, 114: D11302
 - 122 Tan J H, Bi X H, Duan J C, et al. Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in Guangzhou, China (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2005, 25: 855–862 [谭吉华, 毕新慧, 段菁春, 等. 广州市大气可吸入颗粒物(PM₁₀)中多环芳烃

的季节变化. 环境科学学报, 2005, 25: 855–862]

- 123 Gao R H. Studies on physical and chemical characteristics and sources apportionment of PM₁₀ in Baoding city (in Chinese). Master Dissertation. Baoding: North China Electric Power University, 2012 [高端海. 保定市大气可吸入颗粒物(PM₁₀)的理化特征及源解析研究. 硕士学位论文. 保定: 华北电力大学, 2012]
- 124 Yue H. Research on the spatial distribution characteristic and its influencing factors of atmospheric PM₁₀ concentration in Wuhan City (in Chinese). Master Dissertation. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012 [岳辉. 武汉市大气 PM₁₀ 浓度空间分布特征及其影响因素研究. 硕士学位论文. 武汉: 华中农业大学, 2012]
- 125 Qi D Q, Tan J Q, Sun Z. A numerical simulation about the long distance transportation of a dust storm event (in Chinese). J Zhejiang Univ (Sci Ed), 2006, 33: 216–222 [戚丹青, 谭季青, 孙长. 一次强沙尘暴长距离输送的数值模拟研究. 浙江大学学报(理学版), 2006, 33: 216–222]
- 126 Jorba O, Perez C, Rocadenbosch F, et al. Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the Barcelona area, Spain, from 1997 to 2002. J Appl Meteorol, 2004, 43: 887–901
- 127 Wang M X, Zhang R J, Zheng X H. Sources and sinks of green house gases (in Chinese). Clim Environ Res, 2000, 5: 75–79 [王明星, 张仁键, 郑循华, 等. 温室气体的源与汇. 气候与环境研究, 2000, 5: 75–79]
- 128 Stohl A. Trajectory statistics: A new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe. Atmos Environ, 1996, 30: 579–587
- 129 Stohl A, Forster C, Frank A, et al. Technical Note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. Atmos Chem Phys, 2005, 5: 2461–2474
- 130 Zhao H, Wang T J, Jiang F, et al. Investigation into the source of air pollutants to Hong Kong by using backward trajectory method during the TRACE-P campaign (in Chinese). J Trop Meteorol, 2009, 25: 181–186 [赵恒, 王体健, 江飞, 等. 利用后向轨迹模式研究 TRACE-P 期间香港大气污染物的来源. 热带气象学报, 2009, 25: 181–186]
- 131 Liu N, Yu Y, Chen J B, et al. A study on potential sources and transportation pathways of PM₁₀ in spring in Lanzhou (in Chinese). Trans Atmos Sci, 2012, 35: 477–486 [刘娜, 余晔, 陈晋北, 等. 兰州春季沙尘过程 PM₁₀ 输送路径及其潜在源区. 大气科学学报, 2012, 35: 477–486]
- 132 Begum B A, Kim E, Jeong C H, et al. Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode. Atmos Environ, 2005, 39: 3719–3724
- 133 Michael L A, Linb C J, Peter M, et al. Atmospheric mercury near Salmon Falls Creek Reservoir in southern Idaho. Appl Geochem, 2008, 23: 438–453
- 134 An X Q, Zuo H C, Lü S H, et al. Simulation on air pollution of Lanzhou utilizing Models-3 air quality model system (in Chinese). Plateau Meteorol, 2005, 24: 748–756 [安兴琴, 左洪超, 吕世华, 等. Models-3 空气质量模式对兰州市污染物输送的模拟. 高原气象, 2005, 24: 748–756]
- 135 Xue W B, Wang J N, Yang J T, et al. Domestic and foreign research progress of air quality model (in Chinese). Environ Sustain Dev, 2013, 3: 14–20 [薛文博, 王金南, 杨金田, 等. 国内外空气质量模型研究进展. 环境与可持续发展, 2013, 3: 14–20]
- 136 Livingstone P L, Magliano K, Güner K, et al. Simulating PM concentration during a winter episode in a subtropical valley: Sensitivity simulations and evaluation methods. Atmos Environ, 2009, 43: 5971–5977
- 137 Corporation E I. User's Guide, Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx), Version 5.00. 2009
- 138 Hass H, Ebel A, Feldmann H, et al. European Monitoring and Evaluation Program Workshop on the Combined Analysis of Measurements and Model Results with Special Emphasis on NO/VOC/Oxidants Evaluation studies with a regional chemical transport model (EURAD) using air quality data from the EMEP monitoring network. Atmos Environ Part A, 1993, 27: 867–887
- 139 Hurley P J, Manins P C, Noonan J A. Modelling wind fields in MAQS. Environ Softw, 1996, 11: 35–44
- 140 Wang Z F, Xie F Y, Wang X Q, et al. Development and application of nested air quality prediction modeling system (in Chinese). Chin J Atmos Sci, 2006, 5: 778–790 [王自发, 谢付莹, 王喜全, 等. 嵌套网格空气质量预报模式系统的发展与应用. 大气科学, 2006, 5: 778–790]
- 141 Wang L T, Zhe W, Wei W, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in top polluted cities in Hebei, China using the CMAQ model. Atmos Environ, 2015, 122: 723–736
- 142 Baek J, Park S K, Hu Y, et al. Source apportionment of fine organic aerosol using CMAQ tracers. In: Proceedings of the Models-3 Use's workshop. North Carolina: Research Triangle Park, 2005. 1–6
- 143 Cheng D D. Study on the sources of haze pollution over Handan area (in Chinese). Master Dissertation. Handan: Hebei University of Engineering, 2013 [程丹丹. 邯郸市霾污染来源的模拟研究. 硕士学位论文. 邯郸: 河北工程大学, 2013]
- 144 Dunker A M, Yarwood G, Ortmonn J P, et al. The decoupled direct method for sensitivity analysis in a three-dimensional air quality model implementation, accuracy, and efficiency. Environ Sci Technol, 2002, 36: 2965–2976

- 145 Wang L T, Zhang P, Yang J, et al. Application of CMAQ-DDM-3D in the source analysis of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2013, 33: 1355–1361 [王丽涛, 张普, 杨晶, 等. CMAQ-DDM-3D 在细微颗粒物($PM_{2.5}$)来源计算中的应用. *环境科学学报*, 2013, 33: 1355–1361]
- 146 Wang Z S, Chien C J, Tonnesen G S. Development of a tagged species source apportionment algorithm to characterize three-dimensional transport and transformation of precursors and secondary pollutants. *J Geophys Res Atmos*, 2009, 114: D21206
- 147 Yarwood G, Mooris R, Yocke M, et al. Development of a methodology for source apportionment of ozone concentration estimates from a photochemical grid model. In: Meeting of the Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA 15222(USA), 1996
- 148 Qi Y, Jin L, Michael K, et al. Modeling air quality during the California Regional $PM_{10}/PM_{2.5}$ Air Quality Study (CPRQS) using the UCD/CIT Source Oriented Air Quality Model—Part II. Regional source apportionment of primary airborne particulate matter. *Atmos Environ*, 2008, 42: 8967–8978
- 149 Bove M C, Broto P, Cassola F, et al. An integrated $PM_{2.5}$ source apportionment study: Positive Matrix Factorisation vs. the chemical transport model CAMx. *Atmos Environ*, 2014, 94: 274–286
- 150 Tuan V V, Juana M D, Roy M H. Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies. *Atmos Environ*, 2015, 122: 114–132
- 151 Koo B, Wilson G M, Morris R E, et al. Comparison of source apportionment and sensitivity analysis in a particulate matter air quality model. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 6669–6675
- 152 Wagstrom K M, Pandis S N. Contribution of long range transport to local fine particulate matter concerns. *Atmos Environ*, 2011, 45: 2730–2735
- 153 Bedogni M, Casadei S, Pirovano G, et al. Application of advanced particulate matter source apportionment techniques in the northern Italy Basin. In: Borrego C, Miranda A I, eds. *Air Pollution Modeling and Its Application XIX*. Netherlands: Springer, 2008. 385–393
- 154 Wagstrom K M, Pandis S N, Yarwood G, et al. Development and application of a computationally efficient particulate matter apportionment algorithm in a three-dimensional chemical transport model. *Atmos Environ*, 2008, 42: 5650–5659
- 155 Wang Y J, Li L, Chen C H, et al. Source apportionment of fine particulate matter during autumn haze episodes in Shanghai, China. *J Geophys Res Atmos*, 2013, 119: 1903–1914
- 156 Skyllakou K, Murphy B N, Megaritis A G, et al. Contributions of local and regional sources to fine PM in the megacity of Paris. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 2343–2352
- 157 Wu D W, Fung J C H, Yao T, et al. A study of control policy in the Pearl River Delta region by using the particulate matter source apportionment method. *Atmos Environ*, 2013, 76(SI): 147–161
- 158 Xue W B, Fu F, Wang J N, et al. Numerical study on the characteristics of regional transport of $PM_{2.5}$ in China (in Chinese). *Chin Environ Sci*, 2014, 34: 1361–1368 [薛文博, 付飞, 王金南, 等. 中国 $PM_{2.5}$ 跨区域传输特征数值模拟研究. *中国环境科学*, 2014, 34: 1361–1368]
- 159 An J Y, Li L, Huang C, et al. Source apportionment of the fine particulate matter in Shanghai during the heavy haze episode in eastern China in January 2013 (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2014, 34: 2635–2644 [安静宇, 李莉, 黄成, 等. 2013 年 1 月中国东部地区重污染过程中上海市细颗粒物的来源追踪模拟研究. *环境科学学报*, 2014, 34: 2635–2644]
- 160 Huang Y L, Li L, Wang J, et al. A case study of the highly time-resolved evolution of aerosol chemical and optical properties in urban Shanghai, China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 3931–3944
- 161 Wexler A S, Johnston M V. What have we learned from highly time-resolved measurements during EPA's supersites program and related studies? *J Air Waste Manage*, 2008, 58: 303–319
- 162 Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5155–5236
- 163 Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, et al. Analysis about the characteristics and formation mechanisms of serious pollution events in October 2014 in Beijing (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2015, 28: 163–170 [程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2014 年 10 月北京市 4 次典型空气重污染过程成因分析. *环境科学研究*, 2015, 28: 163–170]
- 164 Marmur A, Park S K, Mulholland J A, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in the southeastern United States using receptor and emissions-based models: Conceptual differences and implications for time-series health studies. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2533–2551
- 165 Ke L, Liu W, Wang Y, et al. Comparison of $PM_{2.5}$ source apportionment using positive matrix factorization and molecular marker-based chemical mass balance. *Sci Total Environ*, 2008, 394: 290–302
- 166 Sawyer R F, Harley R A, Cadle S, et al. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2161–2181
- 167 Li J D. Chemical compositions and source apportionment of inhalable particulate matter at suburban area of Changsha (in Chinese). Master Dissertation. Changsha: Central South University, 2009 [李剑东. 长沙市郊区大气可吸入颗粒物化学组分特性及源解析. 硕

士学位论文. 长沙: 中南大学, 2009]

- 168 Wang C F, Chang C Y, Tsai S F, et al. Characteristics of road dust from different sampling sites in northern Taiwan. *J Air Waste Manage*, 2005, 55: 1236–1244
- 169 Duvall R, Majestic B, Shafer M, et al. The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils. *Atmos Environ*, 2008, 42: 5872–5884
- 170 Drewnick F, Hings S S, Curtius J, et al. Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany. *Atmos Environ*, 2006, 40: 4316–4327
- 171 Wang Y, Zhuang G, Xu C, et al. The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing. *Atmos Environ*, 2007, 41: 417–431
- 172 Liu W, Wang Y, Russell A, et al. Enhanced source identification of southeast aerosols using temperature-resolved carbon fractions and gas phase components. *Atmos Environ*, 2006, 40: 445–466
- 173 Hu Y, Balachandran S, Pachon J, et al. Fine particulate matter source apportionment using a hybrid chemical transport and receptor model approach. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 5415–5431

Overview of the development and application of multi-time resolution source apportionment for particulate matters

GAO Jian^{1,2}, LI Hui^{1,2}, SHI GuoLiang³, DING AiJun⁴, YOU ZhiQiang^{1,2,5}, ZHANG YueChong^{1,2}, WANG Han^{1,2}, CHAI FaHe^{1,2} & WANG ShuLan^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China;

² Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044; China;

³ College of Environment Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

⁴ School of Atmospheric Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

⁵ College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

Source apportionment is a key tool in establishing the relationship between the emission sources and receptors of particulate matters (PM), and it also plays a vital role on providing technical support for PM pollution control policy and its effective evaluation. Recently, a multi-time resolution PM source apportionment technique (MTR SA), based on the classic source apportionment method was developed as a new approach to explore the source, behavior and formation of PM during heavy pollution episodes, as well as to evaluate the effects of emergency control measures. In this study, three main methods of MTR SA are introduced, which based on the methods of receptor models combined with online observation of PM chemical composition. The atmospheric physical model method can be used to indentify the regional distribution and transporting characteristics of pollution sources. Combining with the classical source apportionment methods, the PM source apportionment in different air masses can be analyzed by this method, and it can investigate primary pollutants or tracers in different areas and industry sectors as well. Air quality model is a useful tool to simulate the regional air quality so as to identify the spatial distribution of the concentration of pollutants and to estimate the contribution of external pollution sources to the concentration of pollutants which can predict emission reduction in the future years. Methods of receptor model combined with online observation are more applicable to the classified quantitative analysis of the receptor particles. Atmospheric physical model and air quality model can not only provide high temporal resolution MTR SA, but also provide information about the spatial distribution and transmission pathways, which can offer decision-making basis for joint prevention and control of regional particles pollution. In order to meet the requirement of the current research and management demand, from three aspects of technology, science and application management, we put forward the future challenges of MTR SA technology. Although MTR SA technology has been applied in research and environmental management, intensive studies are still necessary to be verified, including the representativeness of the sampling results, the scientificity of calculation principles, the validity and accuracy of the simulation results, as well as the suitability and effectiveness of the method.

particulate matters, multi-time resolution source apportionment, methodology, application

doi: 10.1360/N972016-00363