



PM_{2.5}源解析方法的比较与评述

张廷君^①, 郑玫^{①*}, 蔡靖^①, 闫才青^①, 胡泳涛^②, RUSSELL Armistead G.^②,
王雪松^①, 王书肖^③, 张远航^{①*}

① 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871;

② School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA;

③ 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: mzheng@pku.edu.cn; yhzhang@pku.edu.cn

2014-09-11 收稿, 2014-10-15 接受, 2014-11-11 网络版发表

国家自然科学基金重大项目(21190052)、国家自然科学基金创新研究群体科学基金(41121004)、国家自然科学基金(41175102)和环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项(12L05ESPC)资助



摘要 当前我国 PM_{2.5} 污染严重, 空气质量、大气能见度和人体健康均受到影响和威胁, 准确判定解析和定量确定 PM_{2.5} 的来源是针对性地制定相关政策法规和控制措施的重要科学前提。本文简要总结目前 3 大主要颗粒物源解析方法——源清单法、扩散模型法和受体模型法的发展历程和应用特征; 以美国亚特兰大采集的 PM_{2.5} 及化学成分为公共数据平台, 评述了目前几种主要 PM_{2.5} 源解析模型(受体模型和扩散模型)的方法特点以及适用性, 分析了不同源解析方法对机动车源、燃煤源、生物质燃烧源、道路尘以及二次源等多种源类的解析特点、结果差异以及可能原因, 总结了各种源解析方法在方法及应用上的优势和局限, 提出多种方法集成应用和发展混合模型是未来开展颗粒物源解析工作的方向。

关键词

PM_{2.5}
源解析
受体模型
方法对比

当前我国霾天气频发、波及范围广、持续时间长, 给公众生活带来不便, 威胁人体健康, 引起社会和政府部门的高度重视。细颗粒物是霾形成的主要因素之一, 阐明大气细颗粒物 PM_{2.5} 主要污染来源及其贡献是制定科学合理的相关政策法规的重要条件, 因而, 颗粒物源解析工作已成为我国各地开展大气污染防治的核心内容之一, 并且将在环境监测部门逐渐实现业务化。

美国率先在 20 世纪 60 年代开展了颗粒物来源解析的研究, 研发了以因子分析(factor analysis, FA)和化学质量平衡(chemical mass balance, CMB)为主的各类受体模型源解析技术; 随后在欧洲, 采用受体模型解析颗粒物来源的相关研究也有了显著的发展; 我国源解析工作起步于 20 世纪 80 年代, 但研究较为零散且缺乏系统性^[1]。进入 21 世纪, 受体模型得到更加

广泛的应用, 逐步形成了当前大气污染源解析工作的技术体系: 污染源清单-空气质量模型-受体模型。从源解析方法学和其应用的实效上看, 源解析是一项比较复杂的系统工作, 不同方法具有各自独特的优势、适用性、不确定性和局限性。本文针对我国当前开展大气颗粒物源解析工作的技术需求, 以受体模型为核心, 简要介绍主要源解析方法的技术原理, 进而在同一数据平台上对不同源解析方法进行客观的对比, 总结各种源解析方法在方法和应用上的优势和局限, 希望能为我国多城市开展源解析工作提供有益的借鉴和参考。

1 颗粒物源解析方法

颗粒物源解析研究方法主要包括源排放清单法、扩散模型法和受体模型法^[2], 其中扩散模型法也需要

引用格式: 张廷君, 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

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, doi: 10.1360/N972014-00975

源排放清单的相关信息。

1.1 源排放清单法

源排放清单法(emission inventory)通过对污染源的统计和调查,根据不同源类的活动水平和排放因子模型,建立污染源清单数据库,从而对不同源类的排放量进行评估,确定主要污染源^[3]。该方法结果简单清晰,但存在活动水平资料缺乏、排放因子的不确定性大、开放源(如扬尘)和天然源排放量统计困难等问题。在我国开展的一些科研课题中,已经建立了全国(如MEIC数据库<http://www.meicmodel.org>)^[4~9]、重点区域^[10~16]和典型城市^[17~21]的大气污染源清单,并确定了影响空气质量的重点源和敏感源,如燃煤、机动车、生物质燃烧等一次源和二次源。源排放清单仅仅考虑了各类污染源排放的相对重要性,没有同空气质量变化建立直接关系,因此,源排放清单法是大气颗粒物源解析的重要辅助手段,本文在对源解析方法进行定量比较和分析中将不再包括源排放清单法。

1.2 扩散模型法

扩散模型也称源模型法(source-oriented model, SM),是基于污染源排放清单和气象场,用数值方法模拟污染物在大气中的传输、扩散、化学转化以及沉降等过程,在此基础上估算不同污染源对受体点污染物浓度的贡献情况^[22~26]。鉴于模型原理与参数差异,扩散模型至今为止大体经历3代变革^[27]:(1)第一代扩散模型主要包括高斯模型和拉格朗日轨迹模型,适于对惰性污染物传输范围和污染状况的模拟评价;(2)第二代扩散模型的代表主要包括城市光化学模型(UAM)、区域光化学模式(ROM)以及区域酸沉降模式(RADM)等,其特点是主要针对单一污染问题,例如臭氧、酸沉降和硫沉降等;(3)第三代扩散模型称为 Models-3(Third-generation Air Quality Modeling System),是由美国环境保护局基于“一个大气”概念研发的大气化学传输模型,目的是将各种大气问题纳入模型进行综合考虑。

Models-3/Community Multi-scale Air Quality model (CMAQ)采用的污染物质量守恒方程如下式:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(uC_i)}{\partial x} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial y} + \frac{\partial(wC_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + R_i + S_i + L_i, \quad (1)^{[28]}$$

其中, i 是化学物种数($i=1, 2, \dots, N$); C_i 是化学物种 i 的浓度; u, v, w 是水平和垂直方向上的风矢量; K_H, K_V 是水平和垂直方向上的湍流扩散系数; R_i 是化学物种 i 的化学反应速率; S_i 是化学物种 i 的排放速率; L_i 是化学物种 i 的去除速率。模型模拟过程中,中尺度气象模型 Fifth-generation NVAR/Penn State Mesoscale Model(MM5)提供数值模拟所需气象场, Sparse Matrix Operator Kernel Emissions(SMOKE)模型提供数值模拟所需源清单。针对模型模拟的结果,可采用敏感性分析或示踪技术对污染物进行源解析。

敏感性分析方法通过关闭或削减某一污染源(如 Brute-force, 强力法)或直接求解模型灵敏度方程组(如 Decoupled Direct Method, DDM, 去耦合直接法)得到该源对大气 $PM_{2.5}$ 浓度的贡献;示踪物法(如 Particulate matter Source Apportionment Technology, PSAT 或 Tagged Species Source Apportionment, TSSA 法)通过标识和追踪各类源排放出的污染物在大气中输送、扩散、转化和沉降的过程,利用质量守恒估算不同排放源对空间各点的浓度贡献分担率^[25,26,29]。这两类方法都充分利用了空气质量模式描述污染物在大气中的所有物理和化学过程的优点,但是也继承了空气质量模式输入条件尤其是污染源排放清单存在很大不确定性的缺点。

扩散模型的源解析不局限于观测点位,首先可以得到源解析结果的空间分布;其次,扩散模型可区分本地排放源和外来传输源,并能分析不同地区的分担率;第三,通过情景模拟,源解析结果对制定大气污染控制政策具有重要的指导意义。扩散模型的不确定性主要在于源清单、边界层气象过程以及复杂大气化学过程,特别是在重污染条件下,其结果的不确定性更明显。因此,应用扩散模型开展颗粒物来源解析的研究工作较少,比较有代表性的案例是 Chow 等人^[30]采用 ISCST-3 扩散模型解析了拉斯维加斯大气可吸入颗粒物的来源, Baek 等人^[31]采用 CMAQ 模型解析了亚特兰大 $PM_{2.5}$ 的来源。

1.3 受体模型法

受体法是基于受体采样点获取的物理化学信息来反推各种源贡献的源解析方法,主要包括物理法和化学法。物理法包括显微镜法^[32](光学显微镜、扫

描电子显微镜法)、X射线衍射线(XRD)法^[33,34]等,但一般仅用于定性或半定量解析来源。化学法是将细颗粒物中对源有指示意义的化学示踪物信息与数学统计方法相结合而发展起来的方法,即受体模型法(receptor model, RM),应用较早较为广泛^[35~37],也是目前国内外最常用的PM_{2.5}源解析方法^[1]。20世纪60年代Blifford和Meeker^[38]提出了受体模型的概念,发展至今,主要方法包括化学质量平衡模型法(CMB)和因子分析法(FA),其中因子分析法根据大量样品的化学物种相关关系,从中归纳总结公因子,计算因子载荷,通过因子载荷以及源类特征示踪物推断源类别。主要包括正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)、主成分分析法(principal component analysis, PCA)、多元线性模型(multi-linear engine, ME2)和UNMIX等方法。受体模型的不确定性主要来自于大气PM_{2.5}采集和化学成分测量的不确定性、源成分谱的共线性(即不同排放源可能有相似的源成分谱)以及对二次来源正确判定等问题。本文将主要介绍2种常用的受体模型——CMB和PMF法。

受体模型中CMB和PMF法都是基于质量平衡原理:

$$X = GF + E, \quad (2)$$

其中, X 表示给定受体站点的化学物种浓度, G 代表源对受体站点的贡献, F 代表化学物种在源中质量分数,即源成分谱(简称源谱), E 为残差。

Miller等人^[39]在1972年提出化学元素平衡法(chemical element balance, CEB),随后Watson等人^[40]将该方法命名为CMB。CMB法需要输入源谱信息(F)和受体点成分谱信息(X),解出源贡献量(G),即某化学物种的受体浓度等于源贡献浓度值与源成分谱中该物种质量分数乘积的线性和,并利用有效方差最小二乘法进行求解。本文将模型中使用无机化学物种作为拟合物种(fitting species)的CMB方法定义为CMB-无机法。传统CMB法对源类判别较为明确,且对样品量无要求,然而CMB法仅能鉴别输入源谱中的源类别,不能区分化学组成相近的不同源类(即存在共线性问题),且需要输入本土化源成分谱。本土化源谱的输入是CMB能够科学合理应用的一个重要前提条件,郑玫等人^[41]研究表明我国本土源谱十分缺乏。

由于源谱的缺乏,不需要输入源谱的因子分析法得到了广泛的应用。正定矩阵因子分解法(PMF)是1993年由Paatero和Tapper^[42]在传统因子分析法的基

础上发展的一种新的颗粒物源解析方法。PMF法仅需要输入受体点成分谱信息(X),利用最小二乘法解出源贡献量(G)和源谱信息(F)。PMF与CMB相比,虽然不需要输入本土源谱,但需要有能对源类别有指征意义的示踪物种,而且需要大量样品(样品量通常大于100个^[43,44])来进行统计运算,生成的源谱可能会有“老化”特征,源类个数确定和源类判别有一定的主观性和不确定性。

鉴于上述方法各自存在的问题和局限性,不同研究者开发了多种模型来降低当前颗粒物源解析方法的不确定性。CMB-MM(molecular marker, 有机示踪物)法^[45,46]指的是使用有机分子示踪物作为模型的拟合物种,能够识别出常规CMB法不易判别的一些特定的源类,如肉类烹饪、香烟燃烧等^[47]。CMB-LGO(lipschitz generalized optimization)法^[48]指的是将气体(如SO₂, CO, NO_y)引入CMB模型运算,通过气体成分的约束,降低不同源之间的共线性^[49]。二重源解析技术^[50]基于扬尘源实际上是多种尘的混合源这一现象,通过对扬尘源单独解析的方法,降低共线性对扬尘源的影响。除了上述模型,针对CMB方法的改进还有CMB-iteration模型^[51]、NCPCRCMB模型^[52]等。PMF-new^[53]为PMF法的改进,主要在受体成分谱中引入8种细化的碳组分(OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OP)^[54]以及气体组分CO, SO₂, NO, HNO₃, NO_y^[44]。

此外,源解析方法还包括特定化学物种比值法(如多环芳烃比值^[55~58]、金属元素比值^[59~62])、同位素法(如铅同位素^[63~66]、碳同位素法^[67~70])、后向轨迹法^[43,71]、卫星反演法^[72,73]等方法。

1.4 综合方法

集合模型(Ensemble model)^[74]是对不同源解析方法结果的综合(例如CMB-无机, CMB-MM, CMB-LGO, PMF, CMAQ等)。根据源解析方法结果的不确定性来确定各方法的权重(式(3)),通过加权平均(式(4))得到一个综合的源解析结果,使其更具代表性。

$$w_{jl} = \frac{1}{\sigma_{S_{ij}}}, \quad (3)$$

$$\bar{S}_j(t_k) = \frac{\sum_{l=1}^L w_{jl}(t_k) \cdot S_{lj}(t_k)}{\sum_{l=1}^L w_{jl}(t_k)}, \quad (4)$$

其中 $w_{jl}(t_k)$ 表示该源解析结果的权重, σ_{S_j} 表示方法 l 给出的源 j 贡献 S_j 的不确定性, $S_{jl}(t_k)$ 表示方法 l (如CMAQ, CMB, PMF等)的源贡献, $\bar{S}_j(t_k)$ 表示源 j 通过Ensemble model解析的源贡献。

最近, Hu等人^[75]提出一种新颖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, 并通过受体模型和实测数据进一步对该源解析结果进行校正。Hu等人^[75]将这一方法应用到美国Chemical Speciation Network (CSN)监测网点并与以往研究相比, 结果表明该方法克服了单一受体模型法的共线性、未能将气象和二次化学生成等过程纳入考虑等弊端, 且能够解析出由于单一受体模型缺乏相关源廓线或者源示踪物而未能解析的源类(如飞机排放源), 并且降低了单一扩散模型源解析结果中由于源清单、气象场和模型参数估算误差带来的不确定性, 如壁炉薪柴燃烧、扬尘等的源排放误差。此外, Shi等人^[76]利用PCA/MLR-CMB和PMF-CMB方法, 将2种常用的受体模型——因子分析法和化学质量平衡法相结合以开展源解析研究(美国环保署PMF 5.0用户指南, http://www.epa.gov/head/documents/PMF_5.0_User_Guide.pdf)。

2 不同源解析方法的应用与比对

定量评估不同方法对源解析结果造成的差异, 深入了解不同源解析方法的优势和适用性十分重要。长期以来, 我国研究者在不同年份、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。美国佐治亚州亚特兰大的Jefferson Street(JST)是美国空气质量长期监测网络(Southeastern Aerosol Research and Characterization, SEARCH) 8个站点中的城市站点之一, 多个研究小组利用多种手段对同一时期、同一站点(JST)的PM_{2.5}进行了源解析研究。本文以该站点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, 以期为我国各城市PM_{2.5}源解析工作提供借鉴和参考。

2.1 站点介绍和数据来源

美国佐治亚州亚特兰大的JST站点位于亚特兰大市区的西北方向^[77]。研究结果显示, 亚特兰大呈现夏季污染较冬季稍重的季节特征^[78], 且光化学二次

生成过程更明显, 因此本研究选择2001年7月的数据进行研究。观测期间的PM_{2.5}浓度均值为22.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 在7.10~40.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围波动, 主要组分及其月均值为SO₄²⁻(8.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 有机碳OC(3.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), NH₄⁺(3.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 元素碳EC(1.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), NO₃(0.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), As, Ba, Br, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti和V等微量元素含量也进行了测定(数据来源于SEARCH网站 www.atmospheric-research.com/pubilc/index.html)。Zheng等人^[47]对颗粒物中31种有机组分进行测定, 其中包含9种烷烃、7种藿烷和甾烷、3种树脂酸、6种多环芳烃、2种不饱和脂肪酸及4种其他有机示踪物, 以便对颗粒物组分有更全面的了解, 对源有更清晰的辨别和定量。

利用亚特兰大2001年7月的PM_{2.5}及化学成分数据平台, 不同研究者利用多种方法进行源解析研究。多个研究者利用同种CMB-无机方法进行解析^[49,79,80], 本文以Yan^[79]的研究为例进行讨论。Zheng等人^[47]利用CMB-MM法、Ke等人^[44]采用PMF和PMF-new法、Baek等人^[31]采用CMAQ法、Lee等人^[74]运用CMB-LGO和Ensemble model分别进行解析。本研究所讨论的源解析方法、具体使用的示踪物、鉴别出的PM_{2.5}源类以及数据来源详见表1。

2.2 不同方法源解析结果的比较

2.2.1 总体评估不同方法的源解析结果

表2列出2001年7月不同源解析方法所获得的源解析结果。结果表明, 亚特兰大的主要源类为二次来源(二次硫酸盐、硝酸盐、铵盐和有机物)、机动车源(柴油车和汽油车)、生物质燃烧、道路尘和燃煤源, 这些源类总和可贡献PM_{2.5}质量的66%~91%。由表1和2可知, 不同方法应用于同一时间段和同一地点时, 鉴定所得的源类别在一定程度上依赖于所使用的源解析方法和源示踪物种。CMB-无机法^[79]和CMAQ法^[31]解析出机动车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、二次硫酸盐、二次硝酸盐、二次铵盐、二次有机碳等源类, 实际上模型能解析出的污染源主要取决于所采用的源成分谱和源清单所包括的污染源类型。CMB-LGO法^[74]解析源类与CMB-无机法类似, 并且进一步将机动车排放源区分为柴油车和汽油车排放源。CMB-MM法^[47]通过有机示踪物的指征, 增加了肉类烹饪、天然气燃烧、植物碎屑源类。PMF和PMF-new法^[44]根据统计聚类分析, 在主要源类基础

表1 不同源解析方法信息汇总

Table 1 Summary of information for different source apportionment research

源解析方法	使用的主要示踪物	解析的PM _{2.5} 源类	参考文献
CMB-无机	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , EC, OC, Al, As, Ba, Br, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Se, Si, Ti, Zn	8类, 包括机动车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、二次硫酸盐、二次硝酸盐、二次铵盐、二次有机碳	[79]
CMB-LGO	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , EC, OC, Al, As, Br, Ca, Fe, K, Mn, Pb, Se, Si, Ti, Zn, 以及气体SO ₂ , CO, NO _y	9类, 包括柴油车排放、汽油车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、二次有机碳	[74]
CMB-MM (或CMB-有机)	EC, Al, Si, 9种烷烃, 7种藿烷和甾烷, 3种树脂酸, 6种多环芳烃, 2种不饱和脂肪酸, 4种其他有机物	10类, 包括柴油车排放、汽油车排放、生物质燃烧、道路尘、二次硫酸盐、二次硝酸盐、二次铵盐、肉类烹饪、天然气燃烧、植物碎屑	[47]
PMF ^{a)}	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , EC, OC, Al, As, Ba, Br, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Se, Si, Ti, Zn	8类, 包括机动车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、硫酸盐、硝酸盐、两类工业排放	[44]
PMF-new ^{a)}	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , As, Ba, Br, Cu, Mn, Pb, Se, Ti, Zn, Al, Si, K, Ca, Fe, OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3, 以及气体CO, SO ₂ , NO, HNO ₃ , NO _y	9类, 包括柴油车排放、汽油车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、硫酸盐、硝酸盐、两类工业排放	[44]
CMAQ		9类, 包括柴油车排放、汽油车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、二次有机碳	[31]
Ensemble model		9类, 柴油车排放、汽油车排放、生物质燃烧、燃煤源、道路尘、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、二次有机碳	[74]

a) PMF计算过程使用的是2000~2002年的数据, 取其中2001年7月的数据与其他方法对比

上增加两类工业排放源。Ensemble法的结果介于不同源解析方法之间(图1)^[80], 且主要受CMB-无机、CMB-LGO和PMF影响, 因CMAQ和CMB-MM结果的不确定度相对较高^[74]。

通过对比逐日的源解析结果(图1), 可以发现受体模型CMB, PMF法所解析的各种源的贡献值变化幅度最大, 扩散模型CMAQ法最小。这主要是由于受体模型的结果直接与受体点实测数值的变化相关联, 不同源类之间几乎没有相关性; 而源排放清单的逐日变化较小, 污染物来源变化更多地受到气象条件的影响, 因此一般CMAQ解析得到的源贡献结果逐日变化较小, 且不同源类间相关性较高, 相关系数R介于0.38~0.85^[49]。

2.2.2 分源类比较不同源解析方法的源贡献估算

通过对亚特兰大2001年7月份的数据进行进一步地整理和深入研究, 本节将具体讨论CMB-无机, CMB-LGO, CMB-MM, PMF, CMAQ和Ensemble model等几种源解析方法对不同源类的估算差异及原因。

(i) 机动车排放源。本文中机动车排放源指汽油车与柴油车排放源贡献之和。由表2知, 不同方法对于机动车排放源的估算结果较为一致, CMB, CMB-MM和CMAQ结果略低, PMF和PMF-new法的结果略高。几种源解析方法中, CMB-无机和PMF法未能区

分汽油车和柴油车源。有研究表明, CMB-无机法有时会出现高估汽油车排放源贡献的情况^[49]。对于柴油车排放源而言, CMB-MM, CMAQ和CMB-LGO结果偏低, PMF-new对柴油车排放源估算较高。PMF-new和CMB-MM相比, 柴油车源谱差异较大, 除EC外CMB-MM源谱中有Si, OC, 烷烃、藿烷和甾烷等特征物种, 而PMF-new源谱中以8种碳组分为主。另外, PMF-new源谱中硫酸盐的含量高于CMB-MM源谱(PMF-new=8.9%, CMB-MM=1%)^[44], CMB-MM源谱中只考虑柴油车的一次排放, 而PMF-new源谱中可能同时包含了柴油车一次排放和二次转化, 这也可能是光化学反应活跃的夏季PMF-new对柴油车解析结果较高的原因之一^[44]。表S1表明, 对于机动车源, 不同受体解析方法得到的源贡献相关性显著, 而CMAQ的解析结果与多种CMB法相关性也较显著, 可能与对机动车源排放特征的时空变化研究较多、模拟较好有关^[49,81]。

(ii) 生物质燃烧源。由表2知, 与其他方法相比, CMB-MM和CMAQ法对生物质燃烧源解析结果较低。以PMF和CMB-MM为例, 首先二者使用的示踪物不同: CMB-MM使用左旋葡聚糖(levoglucosan)等, 而PMF选用K等。其中左旋葡聚糖是对生物质燃烧有独特指示意义的示踪物种, 在美国亚特兰大夏季大气颗粒物中几乎检测不到^[44], 因此夏季CMB-

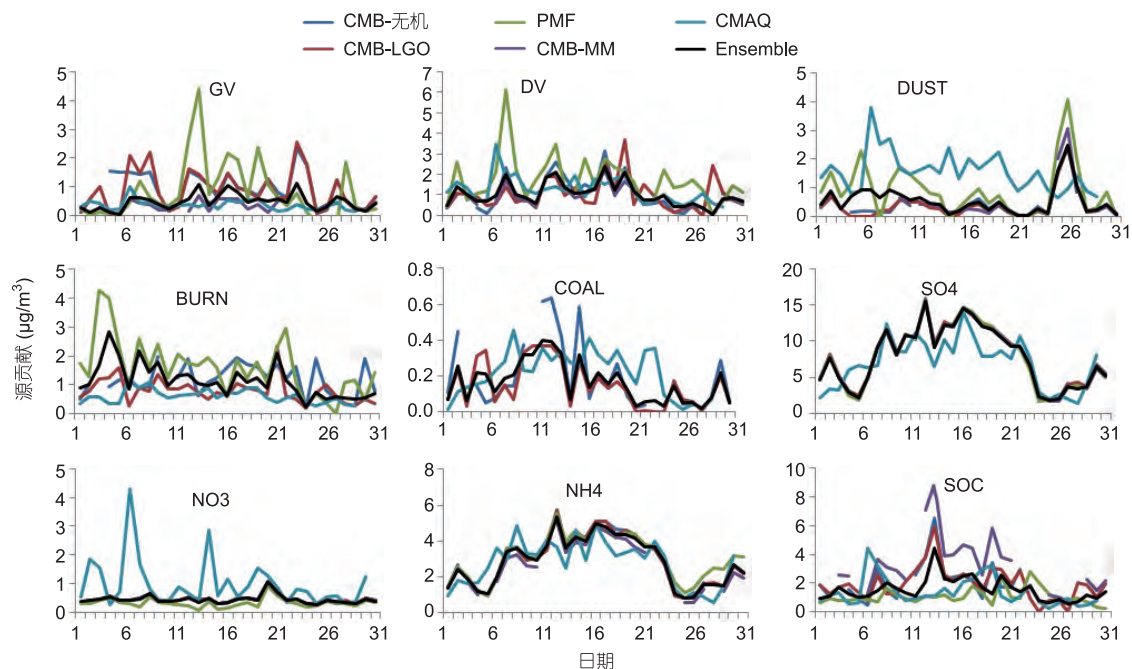


图1 CMB-无机, CMB-LGO, PMF, CMB-MM, CMAQ和Ensemble model法对JST站点 2001 年 7 月PM_{2.5}的源解析结果^[80]. GV, 汽油车排放; DV, 柴油车排放; DUST, 道路尘; BURN, 生物质燃烧; COAL, 燃煤源; SO₄, 二次硫酸盐; NO₃, 二次硝酸盐; NH₄, 二次铵盐; SOC, 二次有机碳

Figure 1 PM_{2.5} source apportionment results of CMB, CMB-LGO, PMF, CMB-MM, CMAQ and Ensemble model at the JST site during July 2001. GV, gasoline vehicles; DV, diesel vehicles; DUST, dust; BURN, biomass burning; COAL, coal combustion; SO₄, secondary sulfate; NO₃, secondary nitrate; NH₄, secondary ammonium; SOC, secondary organic carbon

表 2 2001 年 7 月份 PM_{2.5}不同源解析方法结果(μg/m³)^{a)}

Table 2 PM_{2.5} source apportionment results from different methods in July 2001 (μg/m³)

方法	机动车		生物质 燃烧	燃煤	道路尘	二次硫 酸盐	二次 铵盐	二次硝 酸盐	二次有 机物	肉类 烹饪	天然气 燃烧	植物 碎屑	工业源 (水泥类)	工业源 (Zn类)	未能解析 的PM _{2.5}
	柴油 车	汽油车													
CMB-无机	*	*	1.50	2.20	0.17	0.60	9.45	3.58	0.57	2.77	*	*	*	*	2.01
CMB-MM	0.96	0.38	1.34	0.09	*	0.45	8.66	2.88	0.46	4.46	1.24	0.06	0.22	*	4.31
CMB-LGO	1.37	1.01	2.38	1.60	0.11	0.87	10.46	3.91	0.69	2.84	*	*	*	*	**
PMF	*	*	2.05	1.02	0.64	0.70	11.45	*	0.56	1.44	*	*	*	0.99	4.38
PMF-new	2.56	0.28	2.84	2.15	0.33	1.12	9.12	*	0.65	0.63	*	*	*	0.73	5.07
CMAQ	1.25	0.36	1.61	0.61	0.22	1.57	6.95	2.76	0.97	1.40	*	*	*	*	6.80
Ensemble model	1.74	0.80	2.54	1.42	0.37	1.24	10.48	4.21	0.73	1.88	*	*	*	*	**

a) “*”表示未解析出的源类; “**”表示文中未列出

MM解析得到的生物质燃烧源贡献低;而K可能有多重来源,如烟花爆竹、海洋源、土壤源以及垃圾焚烧等^[82~86],因此夏季PMF可能对生物质燃烧源贡献有高估.此外,PMF法获得的“老化”的源谱也是生物质燃烧源高估的重要原因之一,因为老化后的颗粒物包含了一次排放和二次转化的贡献.相比之下,美国冬季生物质燃烧排放较多时,PMF和CMB-MM对生物质燃烧解析结果相关性较好^[44].CMAQ与CMB-LGO结果相比相差较大,推测主要原因是CMAQ中

假定生物质燃烧源的排放恒定,而未考虑生物质燃烧实际上有不同的排放方式,如计划燃烧(prescribed burning)、农业燃烧等^[49].不同方法中,CMB-LGO与CMB-无机、PMF法较为相关(表S2).

(iii) 道路尘.在不同源解析方法中,多种CMB方法对道路尘解析结果稍低,PMF略高于CMB法,CMAQ结果明显偏高(表2).与其他方法相比,CMAQ法对于道路尘有明显的高估^[48,87,88].这可能与CMAQ法的基本原理假设以及道路尘排放清单不确定性有

关。CMAQ中模拟的道路尘源排放量日变化小,而实际上道路尘源随风速、湿度、降雨量以及撞击去除等会产生较大变化,即便模型对道路尘采用较高的去除系数,与受体源解析结果相比,CMAQ路尘高估问题仍较严重^[88]。在所有源类别中,多种CMB法和PMF对道路尘的解析结果较为一致,这与二者选择的示踪物类似(主要为Al和Si)有关,但PMF解析的结果要高于CMB,可能原因是PMF得到的道路尘是包含了建筑尘、风吹扬尘等多种尘的混合,而CMB中输入的是特定道路尘源谱,只包含了一种尘源^[89,90]。除了CMAQ法,不同源解析方法对于道路尘的解析结果相关性较好(表S3)。

(iv) 燃煤源。多种解析方法均表明美国夏季燃煤源贡献较低(表2),其中CMB-MM方法由于示踪物浓度过低,未解析出燃煤源贡献。CMB-无机和CMB-LGO结果较为相关,CMAQ与其他方法结果相关性差(表S4)。CMAQ与CMB-无机方法解析结果相比有差别,这与CMB中使用的示踪元素Se浓度较低、测量误差较大有关,也与CMAQ模型中烟羽(plume)模拟范围较大(12 km网格)有关^[49]。研究显示,通过在模型中引入SO₂,PMF-new法增强了对燃煤源因子的约束,解析了一次燃煤源的贡献^[53];而CMB-LGO降低了尘源和燃煤源的共线性,因此减少了源解析结果的不确定性^[49]。美国燃煤源对PM_{2.5}贡献低于5%;然而在我国,燃煤源是大气颗粒物的重要来源之一,不同源解析方法对燃煤源估算的优势和局限性在我国的应用需要进一步的评估。

(v) 二次来源。颗粒物二次来源分为二次无机气溶胶(SNA,硫酸盐、硝酸盐和铵盐)和二次有机气溶胶(SOA)两部分。由表2知,不同方法一致表明,在亚特兰大地区硫酸盐和铵盐是SNA主导贡献源,硝酸盐贡献较低。CMB-MM与PMF对二次无机气溶胶贡献估算显著相关^[89,90]。CMAQ对于硫酸盐和铵盐估算结果较好,与其他方法结果显著相关,而对硝酸盐的估算较差,与其他方法的相关性较低(表2, S5~S7),这与模型中对3种化学物种的前体物的排放估算和对生成机理认识的完善程度相关^[91]。

二次有机碳(SOC)是当今PM_{2.5}中备受关注的重点组分。研究者通过间接方法对亚特兰大JST站点SOA贡献进行了估算,不同方法结果差距稍大,CMB-MM解析结果最高,PMF-new结果最低(表2),且除多种CMB方法间结果较为相关外,不同方法间

相关性也较低(表S8)。CMB-MM法将实测总OC与解析结果中一次源贡献的OC之和的差定义为SOC^[44],而PMF法则定义二次无机离子因子中OC为SOC^[92]。二者相关性较好(R=0.7)。但CMB-MM的解析结果要高于PMF,这很可能是CMB-MM中没有包括所有一次源类贡献的OC,将未被解析的OC全部归为SOC导致结果偏高^[90]。鉴于SOA形成机理机制尚待完善,CMAQ对SOA的模拟估算水平仍有待提高^[93,94]。

2.2.3 源解析效果的综合评估

由于不同解析方法对于同一种源类的解析结果范围可能跨度较大,如道路尘(0.45~1.57 μg/m³)、二次有机物(0.63~4.46 μg/m³)等。为了进一步深入比较不同源解析方法对不同源类的解析效果,本文将不同源解析结果按照源类进行归一化处理(式(5)),通过不同源类的标准偏差δ_i(式(6))来表征该类源的解析效果(图2),通过不同方法的偏差σ_{ij}(式(7))来表征该种方法的解析效果(表3)。

$$S_{ij} = \frac{S_{oij}}{\sum_1^j S_{oij}}, \quad (5)$$

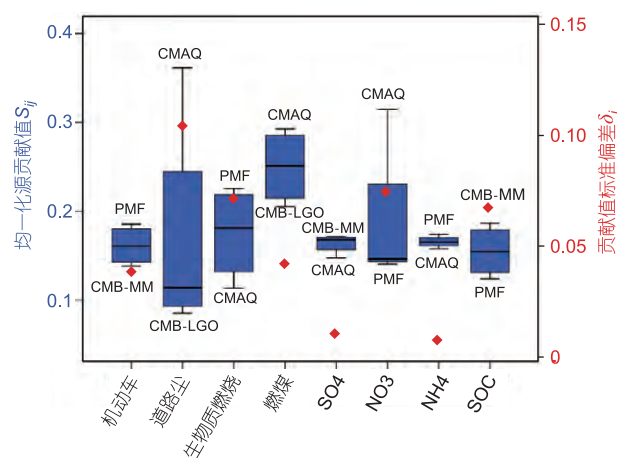


图2 (网络版彩色)不同源解析方法的归一化解析结果以及标准偏差。柱状图表示归一化源贡献值,柱图横线边缘由上至下分别表示最大值、上四分位数、中位数、下四分位数和最小值;最大值和最小值处分别标明了该解析值对应的方法;菱形点表示贡献值标准偏差;数据中CMB-MM未解析出生物质燃烧源,PMF和CMB-MM未解析出燃煤源

Figure 2 (Color online) Normalized source apportionment results and standard deviations of different methods. Bar stands for normalized source apportionment results with different lines representing for maximum, upper quartile, median, lower quartile and minimum, respectively. Corresponding methods were marked for maximums and minimums. Spots stands for standard deviations. There were no source apportionment results for biomass burning from CMB-MM and coal combustion from PMF and CMB-MM

表 3 不同源解析方法的结果偏差 σ_{ij}
Table 3 Result bias of different source apportionment methods

	机动车	道路尘	生物质燃烧	燃煤源	SO4	NO3	NH4	SOC
CMB-无机	0.11	-0.40	0.35	0.67	0.03	-0.12	0.04	0.12
CMB-LGO	0.05	-0.49	-0.10	0.23	0.02	-0.12	0.00	0.03
PMF	0.38	0.24	0.79		0.00	-0.38	0.07	-0.44
CMB-MM	-0.26	-0.29			0.08	-0.11	-0.04	0.72
CMAQ	-0.12	1.17	-0.32	0.76	-0.12	0.89	-0.05	-0.26
Ensemble	-0.17	-0.23	0.27	0.34	0.00	-0.16	-0.01	-0.17

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^j (X_i - S_{ij})^2}{j-1}}, \quad (6)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{S_{ij} - X_i}{X_i}, \quad (7)$$

其中, S_{ij} 表示*i*源类在*j*方法中的归一化源解析结果, S_{oij} 表示*i*源类在*j*方法中的最初绝对源解析结果, δ_i 表示*i*源类的标准偏差, X_i 表示*i*源归一化源解析结果的平均值, σ_{ij} 表示*i*源类在*j*方法中的源解析结果偏差。

由图2和表3可知, 对于不同的源类, 根据不同源类偏差大小可知, 硫酸盐和铵盐的解析结果标准偏差最小, CMAQ法对硝酸盐解析结果偏高, 偏差可达89%, 导致硝酸盐类源标准偏差大, 模型的机理完善以及排放清单的不确定性可能对结果有所影响; 机动车解析结果标准偏差较小, 且不同方法间结果相关性较好(表S1), 可能与机动车排放时空特征研究较多有关; 燃煤源解析结果标准偏差较小, CMAQ法结果稍高; 生物质燃烧结果标准偏差较大, 示踪物选择的不同导致PMF法结果偏高79%; SOC结果标准偏差较大, PMF对结果有所低估(-44%), CMB-MM的结果则偏高(72%); 道路尘的解析结果标准偏差最大, 与CMAQ法的高估也有关(117%)。总而言之, 就亚特兰大的数据平台来看, 源解析研究中二次硫酸盐和二次铵盐源的不确定度最小, 机动车和燃煤源次之, 二次硝酸盐、道路尘、生物质燃烧和二次有机气溶胶源不确定性较大。

3 结论

源排放清单法、扩散模型法和受体模型是颗粒物源解析的3种主要方法。本研究基于亚特兰大的2001年7月PM_{2.5}的数据平台, 对不同源解析方法进行了定量评估。结果进一步证实, 由于解析方法的原理或假设不同, 不同源解析结果存在一定差异, 表现出各自

在应用上的优势和局限性。对于机动车源而言, 不同方法解析结果较为一致, 相关性较好。对于生物质燃烧源而言, 不同示踪物的选择对结果影响较大(如CMB-MM和PMF), K与左旋葡聚糖共同使用会增加结果准确性, 而CMAQ主要受源清单不确定性影响。就燃煤源而言, 气体参数的引入改进了受体模型的共线性问题, 使得解析结果的不确定性减小。对于道路尘源, CMAQ解析结果明显偏高, CMB和PMF法结果相关性好, 但CMB贡献估值低于PMF结果。对二次无机来源, 不同方法解析结果较为一致(CMAQ对硝酸盐估算偏高), 而对二次有机来源, 不同方法结果差异较大, CMB结果偏高, PMF结果偏低, CMAQ的结果有待机理的进一步完善; Ensemble model有权重地综合考虑不同源解析方法的结果, 解析结果和逐日变化均介于不同方法之间, 并且减少了柴油车排放、煤燃烧等源类未解析出的情况(zero-impact days)^[74]。值得注意的是, 本文的结论是基于亚特兰大数据平台得出, 在其他地区推广使用时, 还需注意结合当地情况。

我国不同地区的PM_{2.5}源解析工作多采用单一源解析方法开展。本研究对我国的源解析工作有一定的启示: 在对某一特定地区开展源解析研究时, 应当根据当地实际情况选择适宜的源解析方法, 并结合多种方法进行结果印证。如果对当地大气颗粒物主要来源缺乏了解, 建议优先使用PCA和PMF等方法初步判定所研究地区可能的污染源类别, 然后采用CMB和CMAQ等方法开展相关研究工作。CMB法需要输入本土的源成分谱, CMAQ法需要输入当地污染源清单, 因此建立完善本土源成分谱或源清单对于当地深入开展源解析研究具有重要的意义。目前各国研究者都在积极探索源解析的新方法, 将不同的受体模型和扩散模型方法有机结合(如集合模型和混合模型), 是未来颗粒物源解析研究的重要发展方向。

参考文献

- 1 Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, et al. Review of PM_{2.5} source apportionment methods in China (in Chinese). *Acta Sci Natur Univ Pekinensis*, 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]
- 2 Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmospheric Environmental Chemistry* (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2006 [唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 2006]
- 3 Department of Science, Technology and standards, Ministry of Environmental Production, Nankai University, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, et al. Guidance for particulate matter source apportionment (in Chinese), 2013. 8 [环境保护部科技标准司, 南开大学, 中国环境科学研究院, 等. 大气颗粒物来源解析技术指南, 2013. 8]
- 4 Dong W X, Xing J, Wang S X. Temporal and spatial distribution of anthropogenic ammonia emissions in China: 1994–2006 (in Chinese). *J Environ Sci*, 2010, 31: 1457–1463 [董文焯, 邢佳, 王书肖. 1994~2006 年中国人为源大气氨排放时空分布. 环境科学, 2010, 31: 1457–1463]
- 5 Wang L T, Zhang Q, Hao J M, et al. Anthropogenic CO emission inventory of Mainland China (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2005, 25: 1580–1585 [王丽涛, 张强, 郝吉明, 等. 中国大陆 CO 人为源排放清单. 环境科学学报, 2005, 25: 1580–1585]
- 6 Zhang Q, Klimont Z, Streets D G, et al. Emission model of anthropogenic particulate matter in China and application in 2001 (in Chinese). *Prog Nat Sci*, 2006, 16: 223–231 [张强, 霍红, 贺克斌. 中国人为源颗粒物排放模型及 2001 年排放清单估算. 自然科学进展, 2006, 16: 223–231]
- 7 Zhang C Y, Wang S X, Zhao Y, et al. Current status and future prospects of anthropogenic particulate matter emissions in China (in Chinese). *J Environ Sci*, 2009, 30: 1881–1887 [张楚莹, 王书肖, 赵瑜, 等. 中国人为源颗粒物排放现状与趋势分析. 环境科学, 2009, 30: 1881–1887]
- 8 Song X Y, Xie S D. Development of vehicular emission inventory in China (in Chinese). *J Environ Sci*, 2006, 27: 1041–1045 [宋翔宇, 谢绍东. 中国机动车排放清单的建立. 环境科学, 2006, 27: 1041–1045]
- 9 Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, et al. Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2011, 56: 261–268 [曹国良, 张小曳, 龚山陵, 等. 中国区域主要颗粒物及污染气体的排放源清单. 科学通报, 2011, 56: 261–268]
- 10 Dong Y Q, Chen C H, Huang C, et al. Anthropogenic emissions and distribution of ammonia over the Yangtze River Delta (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2009, 29: 1611–1617 [董艳强, 陈长虹, 黄成, 等. 长江三角洲地区人为源氨排放清单及分布特征. 环境科学学报, 2009, 29: 1611–1617]
- 11 Huang C, Chen C H, Li L, et al. Anthropogenic air pollutant emission characteristics in the Yangtze River Delta region, China (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2011, 31: 1858–1871 [黄成, 陈长虹, 李莉, 等. 长江三角洲地区人为源大气污染物排放特征研究. 环境科学学报, 2011, 31: 1858–1871]
- 12 Wu X L. The study of air pollution emission inventory in Yangtze Delta (in Chinese). Master Dissertation. Shanghai: Fudan University, 2009 [吴晓璐. 长三角地区大气污染源排放清单研究. 硕士学位论文. 上海: 复旦大学, 2009]
- 13 Zhao B. The research of air pollution source emission for the north China (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2007 [赵斌. 华北地区大气污染源排放状况研究. 硕士学位论文. 北京: 中国气象科学研究院, 2007]
- 14 Zhang Y, Dore A, Ma L, et al. Agricultural ammonia emissions inventory and spatial distribution in the North China Plain. *Environ Pollut*, 2010, 158: 490–501
- 15 Zheng J, Zhang L, Che W, et al. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment. *Atmos Environ*, 2009, 43: 5112–5122
- 16 Zheng J, He M, Shen X, et al. High resolution of black carbon and organic carbon emissions in the Pearl River Delta region, China. *Sci Total Environ*, 2012, 438: 189–200
- 17 Zhao B, Ma J Z. Development of an air pollutant emission inventory for Tianjin (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2008, 28: 368–375 [赵斌, 马建中. 天津市大气污染源排放清单的建立. 环境科学学报, 2008, 28: 368–375]
- 18 Wang H, Chen C, Huang C, et al. On-road vehicle emission inventory and its uncertainty analysis for Shanghai, China. *Sci Total Environ*, 2008, 398: 60–67
- 19 Zhang Q, Xu J, Wang G, et al. Vehicle emission inventories projection based on dynamic emission factors: A case study of Hangzhou, China. *Atmos Environ*, 2008, 42: 4989–5002
- 20 Huo H, Zhang Q, He K, et al. High-resolution vehicular emission inventory using a link-based method: A case study of light-duty vehicles in Beijing. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2394–2399
- 21 Liu H, He K, Wang Q, et al. Comparison of vehicle activity and emission inventory between Beijing and Shanghai. *J Air Waste Manage*, 2007, 57: 1172–1177

- 22 Burr M J, Zhang Y. Source apportionment of fine particulate matter over the Eastern U.S. Part I: Source sensitivity simulations using CMAQ with the Brute Force method. *Atmos Pollut Res*, 2011, 2: 300–317
- 23 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
- 24 Kwok R H F, Napelenok S L, Baker K R. Implementation and evaluation of PM_{2.5} source contribution analysis in a photochemical model. *Atmos Environ*, 2013, 80: 398–407
- 25 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
- 26 Burr M J, Zhang Y. Source apportionment of fine particulate matter over the Eastern U.S. Part II: Source apportionment simulations using CAMx/PSAT and comparisons with CMAQ source sensitivity simulations. *Atmos Pollut Res*, 2011, 2: 318–336
- 27 Wang Z S, Li X Q, Wang Z S, et al. Application status of models-3/CMAQ in environmental management (in Chinese). *Environ Sci Technol*, 2013, 1: 386–391 [王占山, 李晓倩, 王宗爽, 等. 空气质量模型 CMAQ 的国内外研究现状. *环境科学与技术*, 2013, 1: 386–391]
- 28 Byun D, Schere K L. Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. *Appl Mech Rev*, 2006, 59: 51
- 29 Baek J. Improving aerosol simulations: Assessing and improving emissions and secondary organic aerosol formation in air quality modeling. Doctor Dissertation. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2009
- 30 Chow J C, Watson J G, Green M C, et al. Middle-and neighborhood-scale variations of PM₁₀ source contributions in Las Vegas, Nevada. *J Air Waste Manage*, 1999, 49: 641–654
- 31 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
- 32 Dai S G, Zhu T, Bai Z P. Application and development of receptor models for the source apportionment of airborne particulate matter (in Chinese). *China Environ Sci*, 1995, 15: 252–257 [戴树桂, 朱坦. 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, 15: 252–257]
- 33 Chen C G, Zhan X, Li N, et al. Composition analysis of airborne particles in Chongqing (in Chinese). *Environ Chem*, 2002, 21: 207–208 [陈昌国, 詹忻, 李纳, 等. 重庆市大气颗粒物的物相组成分析. *环境化学*, 2002, 21: 207–208]
- 34 Chen T H, Feng J H, Zhang Y, et al. Components of atmospheric particles in Hefei city and their environmental significance (in Chinese). *Acta Petrol Et Mineral*, 2001, 20: 433–436 [陈天虎, 冯军会, 张宇, 等. 合肥市大气颗粒物组成及其环境指示意义. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20: 433–436]
- 35 Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, et al. PM₁₀ source apportionment in California's San Joaquin Valley. *Atmos Environ A Gen*, 1992, 26: 3335–3354
- 36 Cooper J A, Watson Jr J G. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *J Air Pollut Control Assoc*, 1980, 30: 1116–1125
- 37 Xie M, Piedrahita R, Dutton S J, et al. Positive matrix factorization of a 32-month series of daily PM_{2.5} speciation data with incorporation of temperature stratification. *Atmos Environ*, 2013, 65: 11–20
- 38 Blifford Jr I H, Meeker G O. A factor analysis model of large scale pollution. *Atmos Environ*, 1967, 1: 147–157
- 39 Miller M, Friedlander S, Hidy G. A chemical element balance for the Pasadena aerosol. *J Colloid Interface Sci*, 1972, 39: 165–176
- 40 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
- 41 Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, et al. Establishing PM_{2.5} industrial source profiles in Shanghai (in Chinese). *China Environ Sci*, 2013, 33: 1354–1359 [郑玫, 张延君, 闫才青, 等. 上海 PM_{2.5} 工业源谱的建立. *中国环境科学*, 2013, 33: 1354–1359]
- 42 Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometr Intell Lab Syst*, 1993, 18: 183–194
- 43 Song Y, Zhang Y H, Xie S D, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization. *Atmos Environ*, 2006, 40: 1526–1537
- 44 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
- 45 Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos Environ*, 1996, 30: 3837–3855
- 46 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

- 47 Zheng M, Cass G R, Ke L, et al. Source apportionment of daily fine particulate matter at Jefferson street, Atlanta, GA, during summer and winter. *J Air Waste Manage*, 2007, 57: 228–242
- 48 Marmur A, Mulholland J A, Russell A G. Optimized variable source-profile approach for source apportionment. *Atmos Environ*, 2007, 41: 493–505
- 49 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
- 50 Feng Y C, Bai Z P, Zhu T. The principle and application of improved-source-apportionment technique of atmospheric particulate matter (in Chinese). *J Environ Sci*, 2009, 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*, 2009, 23(增刊): 106–108]
- 51 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
- 52 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
- 53 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
- 54 Liu X S, Zhang E K, Cao J J, et al. Characterization of carbonaceous aerosols during spring of 2005 in Xi'an (in Chinese). *Chin J Process Eng*, 2006, 6: 5–9 [刘随心, 张二科, 曹军骥, 等. 西安 2005 年春季大气碳气溶胶的理化特征. *过程工程学报*, 2006, 6: 5–9]
- 55 Bourotte C, Forti M C, Taniguchi S, et al. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmos Environ*, 2005, 39: 3799–3811
- 56 Li C K, Kamens R M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmos Environ A Gen*, 1993, 27: 523–532
- 57 Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos Environ*, 1999, 33: 5071–5079
- 58 Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem*, 2002, 33: 489–515
- 59 Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Trace elements in aerosol particles from Bermuda and Barbados: Concentrations, sources and relationships to aerosol sulfate. *J Atmos Chem*, 1992, 14: 439–457
- 60 Rahn K A. The Mn/V ratio as a tracer of large-scale sources of pollution aerosol for the Arctic. *Atmos Environ*, 1981, 15: 1457–1464
- 61 Han L H, Zhuang G S, Sun Y L, et al. Local and non-local sources of airborne particulate pollution at Beijing. *Sci China Ser B Chem*, 2005, 48: 253–264
- 62 Zheng M, Cheng Y, Zeng L, et al. Developing chemical signatures of particulate air pollution in the Pearl River Delta region, China. *J Environ Sci*, 2011, 23: 1143–1149
- 63 Bollhöfer A, Rosman K. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 1727–1740
- 64 Hopper J, Ross H. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus B*, 1991, 43: 45–60
- 65 Bollhöfer A, Rosman K. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3251–3262
- 66 Wang W, Liu X D, Zhao L W, et al. Assessment of the phase-out of leaded gasoline in Tianjin, China using isotope technique (in Chinese). *China Environm Sci*, 2003, 23: 627–630 [王婉, 刘咸德, 赵立蔚, 等. 用同位素方法评估天津市汽油无铅化进程. *中国环境科学*, 2003, 23: 627–630]
- 67 Xu L, Zheng M, Ding X, et al. Modern and fossil contributions to polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} from North Birmingham, Alabama in the southeastern US. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 1422–1429
- 68 Zheng M, Ke L, Edgerton E S, et al. Spatial distribution of carbonaceous aerosol in the southeastern United States using molecular markers and carbon isotope data. *J Geophys Res Atmos*, 2006, 111: D10S06
- 69 Sheesley R J, Kruså M, Krecl P, et al. Source apportionment of elevated wintertime PAHs by compound-specific radiocarbon analysis. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 3347–3356
- 70 Bench G, Fallon S, Schichtel B, et al. Relative contributions of fossil and contemporary carbon sources to PM_{2.5} aerosols at nine Interagency Monitoring for Protection of Visual Environments (IMPROVE) network sites. *J Geophys Res Atmos*, 2007, 112: D10205
- 71 Song Y, Miao W J, Liu B, et al. Identifying anthropogenic and natural influences on extreme pollution of respirable suspended particulates in Beijing using backward trajectory analysis. *J Hazard Mater*, 2008, 154: 459–468

- 72 Chu D A, Kaufman Y J, Zibordi G, et al. Global monitoring of air pollution over land from the Earth Observing System-Terra Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS). *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108: 4661
- 73 Dubovik O, Lapyonok T, Kaufman Y, et al. Retrieving global aerosol sources from satellites using inverse modeling. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 209–250
- 74 Lee D, Balachandran S, Pachon J, et al. Ensemble-trained $PM_{2.5}$ source apportionment approach for health studies. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 7023–7031
- 75 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
- 76 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
- 77 Hansen D A, Edgerton E S, Hartsell B E, et al. The southeastern aerosol research and characterization study: Part 1—Overview. *J Air Waste Manage*, 2003, 53: 1460–1471
- 78 Liu W, Wang Y, Russell A, et al. Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources. *Atmos Environ*, 2005, 39: 4453–4470
- 79 Yan B. Characterization and source apportionment of ambient $PM_{2.5}$ in Atlanta, Georgia: On-road emission, biomass combustion and SOA impact. Doctor Dissertation. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2009
- 80 Balachandran S, Pachon J E, Hu Y, et al. Ensemble-trained source apportionment of fine particulate matter and method uncertainty analysis. *Atmos Environ*, 2012, 46: 387–394
- 81 Sawyer R F, Harley R A, Cadle S, et al. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2161–2181
- 82 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]
- 83 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
- 84 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
- 85 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
- 86 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
- 87 Appel K, Pouliot G, Simon H, et al. Evaluation of dust and trace metal estimates from the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model version 5.0. *Geosci Model Dev Discuss*, 2013, 6: 883–899
- 88 Watson J G, Chow J C. Reconciling urban fugitive dust emissions inventory and ambient source contribution estimates: Summary of current knowledge and needed research. DRI Document No. 6110.4F, 2000. 240
- 89 Rizzo M J, Scheff P A. Fine particulate source apportionment using data from the USEPA speciation trends network in Chicago, Illinois: Comparison of two source apportionment models. *Atmos Environ*, 2007, 41: 6276–6288
- 90 Lee S, Liu W, Wang Y H, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States. *Atmos Environ*, 2008, 42: 4126–4137
- 91 Chang W L, Bhawe P V, Brown S S, et al. Heterogeneous atmospheric chemistry, ambient measurements, and model calculations of N_2O_5 : A review. *Aerosol Sci Technol*, 2011, 45: 665–695
- 92 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
- 93 Carlton A G, Bhawe P V, Napelenok S L, et al. Model representation of secondary organic aerosol in CMAQ v4.7. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8553–8560
- 94 Baek J, Hu Y, Odman M T, et al. Modeling secondary organic aerosol in CMAQ using multigenerational oxidation of semi-volatile organic compounds. *J Geophys Res Atmos*, 2011, 116: D22204

Comparison and overview of PM_{2.5} source apportionment methods

ZHANG YanJun¹, ZHENG Mei¹, CAI Jing¹, YAN CaiQing¹, HU YongTao², RUSSELL Armistead G.², WANG XueSong¹, WANG ShuXiao³ & ZHANG YuanHang¹

¹ State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA;

³ State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Serious air pollution in China now has great influence and threat on air quality, visibility, and human health. Accurate identification and quantification of sources play an important role in establishing relative policies, laws and control measures. This study briefly introduces development history and characteristics of three main methods to apportion sources of particles (emission inventory, source-oriented model and receptor model). Based on data platform of PM_{2.5} and chemical components conducted in Atlanta, USA, this study summarizes characteristics of major source apportionment methods of source-oriented model and receptor model and their performance towards different sources (i.e. vehicle emission, coal combustion, biomass burning, dust and secondary sources), points out the differences of various methods and potential reasons and analyzes their weakness and strength in application, suggesting that developing ensemble method should be an important direction for future source apportionment research.

PM_{2.5}, source apportionment, receptor model, method comparison

doi: 10.1360/N972014-00975

补充材料

- 表 S1 不同方法对机动车源解析结果的相关分析
- 表 S2 不同方法对生物质燃烧源解析结果的相关分析
- 表 S3 不同方法对道路尘源解析结果的相关分析
- 表 S4 不同方法对燃煤源解析结果的相关分析
- 表 S5 不同方法对二次硫酸盐源解析结果的相关分析
- 表 S6 不同方法对二次铵盐源解析结果的相关分析
- 表 S7 不同方法对二次硝酸盐解析结果的相关分析
- 表 S8 不同方法对二次有机气溶胶源解析结果的相关分析

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

表S1 不同方法对机动车源解析结果的相关分析

Table S1 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for vehicle emission

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.845**	0.841**	0.888**	0.561**	0.848**
CMB-LGO		1.000	0.671**	0.817**	0.550**	0.747**
PMF			1.000	0.798**	0.516**	0.806**
CMB-MM				1.000	0.470*	0.962**
CMAQ					1.000	0.661**
Ensemble						1.000

注: **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$

表S2 不同方法对生物质燃烧源解析结果的相关分析

Table S2 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for biomass burning

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.398*	0.149	.	0.251	0.320
CMB-LGO		1.000	0.595**	.	0.085	0.784**
PMF			1.000	.	0.148	0.883**
CMB-MM				.	.	.
CMAQ				.	1.000	0.310
Ensemble				.		1.000

注: **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$

表S3 不同方法对道路尘源解析结果的相关分析

Table S3 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for dust

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.911**	0.708**	0.899**	0.041	0.628**
CMB-LGO		1.000	0.655**	0.858**	0.130	0.577**
PMF			1.000	0.851**	-0.044	0.883**
CMB-MM				1.000	-0.069	0.932**
CMAQ					1.000	0.133
Ensemble						1.000

注: **: $p < 0.01$

表S4 不同方法对燃煤源解析结果的相关分析

Table S4 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for coal combustion

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.786**	.	.	0.336	0.899**
CMB-LGO	0.786**	1.000	.	.	0.219	0.925**
PMF	.	.	.	.	.	.
CMB-MM	.	.	.	.	.	.
CMAQ			.	.	1.000	0.467*
Ensemble			.	.		1.000

注: **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$

表S5 不同方法对二次硫酸盐源解析结果的相关分析

Table S5 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for secondary sulfate

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.999**	0.992**	0.997**	0.810**	0.994**
CMB-LGO		1.000	0.994**	0.998**	0.808**	0.993**
PMF			1.000	0.994**	0.803**	0.988**
CMB-MM				1.000	0.854**	0.995**
CMAQ					1.000	0.843**
Ensemble						1.000

注: **: $p < 0.01$

表S6 不同方法对二次铵盐源解析结果的相关分析

Table S6 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for secondary ammonium

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	.988**	.981**	.998**	.771**	.995**
CMB-LGO		1.000	.970**	.990**	.764**	.988**
PMF			1.000	.972**	.749**	.978**
CMB-MM				1.000	.741**	.997**
CMAQ					1.000	.807**
Ensemble						1.000

注: **: $p < 0.01$

表S7 不同方法对二次硝酸盐源解析结果的相关分析

Table S7 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for secondary nitrate

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.996**	0.542**	0.993**	0.254	0.934**
CMB-LGO		1.000	0.549**	0.991**	0.277	0.923**
PMF			1.000	0.549**	0.104	0.674**
CMB-MM				1.000	0.334	0.950**
CMAQ					1.000	0.416*
Ensemble						1.000

注: **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$

表S8 不同方法对二次有机气溶胶源解析结果的相关分析

Table S8 Spearman correlation analysis of daily source apportionment results for secondary organic aerosol

	CMB-无机	CMB-LGO	PMF	CMB-MM	CMAQ	Ensemble
CMB-无机	1.000	0.911**	-0.135	0.907**	0.101	0.451*
CMB-LGO		1.000	-0.105	0.900**	0.195	0.591**
PMF			1.000	0.151	0.109	0.363*
CMB-MM				1.000	0.378	0.797**
CMAQ					1.000	0.547**
Ensemble						1.000

注: **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$