

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015020303

王振, 马嫣, 郑军, 等. 基于粒径谱分布的南京市大气颗粒物来源解析[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1619-1626
WANG Zhen, MA Yan, ZHENG Jun, et al. Source apportionment of aerosols in urban Nanjing based on particle size distribution[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1619-1626

基于粒径谱分布的南京市大气颗粒物来源解析*

王 振 马 嫣** 郑 军 李时政 王 荔 张亚飞

(南京信息工程大学环境科学与工程学院; 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京, 210044)

摘 要 2013 年 8 月 8 日—2013 年 8 月 29 日期间, 于南京市气象局采用扫描电迁移率粒径谱仪 (SMPS) 连续监测颗粒物粒径谱分布. 运用正交矩阵因子分析法 (PMF) 分析得出了观测期间气溶胶粒径分布的 4 个源. 结合痕量气体数据 (NO_x)、气溶胶光吸收系数 ($B_{\text{abs}781}$) 和颗粒物化学成分 (SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 确认出 4 个源, 即近处交通排放源、远处交通排放源、混合燃烧排放源和二次气溶胶源. 同时基于气象数据 (风向和风速), 通过条件概率函数 (CPF) 判断出 4 个源的方位. 近、远处交通源与 NO_x 的日变化规律相似, 混合燃烧源与 $B_{\text{abs}781}$ 具有较为一致的变化趋势, 而二次气溶胶源与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度之和有较好的相关性. 4 个源的贡献率依次分别为 14%、24%、37% 和 25%, 表明混合燃烧排放的相对贡献最大.
关键词 南京市, 粒径分布源解析, 正交矩阵因子分析 (PMF), 条件概率函数 (CPF).

Source apportionment of aerosols in urban Nanjing based
on particle size distribution

WANG Zhen MA Yan** ZHENG Jun LI Shizheng WANG Li ZHANG Yafei
(School of Environmental Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

Abstract: The size distribution of aerosols was monitored using SMPS during 2013/8/1—2013/8/29 in urban Nanjing. Through Positive Matrix Factorization (PMF) analysis, four sources were revealed from the particle size distribution. Combined with the data of trace gases (NO_x), aerosol absorption coefficient ($B_{\text{abs}781}$) and chemical composition (SO_4^{2-} , NO_3^-), the four sources were identified as adjacent traffic emission, long-distance traffic emission, mix combustion emission, and secondary aerosol, respectively. Meanwhile, based on meteorological data, the directions of the four sources were analyzed using Conditional Probability Functions (CPF). The results show that Factor 1 and factor 2 had diurnal variations similar to NO_x , the trend of variation of Factor 3 was very close to that of $B_{\text{abs}781}$, while Factor 4 was well correlated with the sum of SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations. The contributions of the four sources were 14%, 24%, 37% and 25%, respectively, with the mix combustion emission source being the largest contributor to the particle number concentration.
Keywords: Urban Nanjing, source apportionment using particle size distribution, positive matrix factorization (PMF), conditional probability functions (CPF).

由于大气颗粒物对空气质量和能见度的负面影响, 已引起政府和公众越来越多的关注. 相关研

2015 年 2 月 3 日收稿.
* 国家自然科学基金 (21377059, 41275142); 江苏省自然科学基金 (BK2012861); 江苏省六大人才高峰项目 (JNHB-006) 资助.
** 通讯联系人, E-mail: mayan@nuist.edu.cn

究^[1-3]也表明,颗粒物会对健康造成不良影响,尤其是细粒子($\text{PM}_{2.5}$)可通过呼吸系统进入人的肺部并沉积而导致呼吸系统疾病,而超细粒子($D_p < 100 \text{ nm}$)甚至可通过肺部屏障直接进入血液循环,对呼吸系统和心血管系统有严重危害.因此,颗粒物浓度的粒径分布至关重要.同时粒径谱分布也可以指示颗粒物的来源,因而可用于颗粒物的源解析^[4].自上世纪 90 年代起,研究者已在不同地方和不同环境中开展了颗粒物数浓度及其分布的测量^[3,5-6].颗粒物在空气中传输时会发生变化,比如粒径分布会随着颗粒物的凝并和干沉降而发生改变.然而,颗粒物中易发生变化的粒子在源附近即被清除,粒子数浓度降低以至于进一步的凝并和沉降过程会很缓慢^[7-8].基于上述原因,可合理假设从源排放到受体的颗粒物粒径分布是相对稳定的^[7-8],这也是运用颗粒物粒径分布进行源解析的一个重要前提.

很多研究已成功采用正交矩阵因子分析法^[9](Positive matrix factorization, PMF)对颗粒物进行来源解析^[10-14],但这些研究主要基于颗粒物的化学组分.由于颗粒物数浓度的粒径谱分布数据比化学成分更容易测量,且具有更高的准确性和即时性,近年来,已成功采用 PMF 解析颗粒物的粒径分布从而获得来源信息^[7,15-17].受体模型通常不考虑从源头到受体的传输过程中建模物种的化学损失,但这个假设实为不切实际的.Song 等^[18]通过比较 CMB、UNIMIX 和 PMF 模型发现 CMB 更适合于解析新鲜的排放物,而另外两种则更适合于解析老化的排放物.同时也表明,PMF 因子与源谱的老化的源廓线密切相关^[19].因此,PMF 模型可以用来定量分析测得的气溶胶数浓度和特定污染源的贡献.

本文的主要目的是运用 PMF 解析南京气象局观测点的颗粒物粒径分布,探索颗粒物的来源.痕量气体(如 NO_x)、气溶胶光吸收系数、颗粒物化学组分(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)等数据和气象数据(风向、风速)用于辅助确定源的种类和方位.

1 实验与方法

1.1 采样地点与观测仪器介绍

观测地点位于南京市气象局观测场内.观测点地势平坦开阔,周围没有高大建筑,并且没有明显的污染排放源,距离市中心约 8 km,因此具有一定的观测代表性.观测点具备规范化的气象要素观测设施,以记录风速、风向等气象要素.

采用一台扫描电迁移率粒径谱仪(Scanning mobility particle sizer, SMPS, Model 3936, 美国 TSI)测量气溶胶粒径谱分布(8.2—346 nm, 共 105 个粒径通道),时间分辨率为 3 min. SMPS 主要包括两个部分:差分迁移分析仪 Differential mobility analyzer(DMA, Model 3080, 美国 TSI)和凝结核计数器 Condensation particle counter(CPC, Model 3772, 美国 TSI).DMA 鞘流样流流量比为 10:1,其中鞘流为 $8.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,样流为 $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

痕量气体 NO_x 利用 Thermo 公司生产的 Model 17i 的 NO_x 分析仪进行测量.

采用中流量采样器(HY100 型, 青岛恒远)采集 $\text{PM}_{2.5}$ 气溶胶样品,采样流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

采用三波长光声黑碳光度仪(PASS-3, 美国 DMT)在线原位测定 3 个波长(405 nm、532 nm 和 781 nm)下气溶胶吸收和散射系数. PASS-3 测定的吸收与散射系数的范围为 $< 8000 \text{ M} \cdot \text{m}^{-1}$, 测量精度 $< 10\%$, 时间分辨率 2 s, 流速 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 观测前后均对 PASS-3 进行校正,分别采用激光功率计、 NO_2 标气和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 颗粒物分别校正每个波长下的激光能量、吸收系数和散射系数.

观测仪器的布局如图 1 所示.采样进气口的切割头距离地面高度约为 5 m,管路管道由 316 不锈钢材料制成,气体由进气口被抽入,先经过 $\text{PM}_{2.5}$ 切割头和 Nafion 干燥管,而后分为两个支路,一路通过气溶胶中和器,再进入 SMPS 测量颗粒物的粒径数浓度及其谱分布,而另一路则进入 PASS-3 进行光学特性监测.痕量气体 NO_x 的采集口距离地面也是约为 5 m,而 NO_x 的采集则先经过一个特氟龙(Teflon)膜除去进气中的颗粒物,再由 NO_x 监测仪进行分析.

1.2 受体模型原理

1.2.1 PMF 受体模型原理

正交矩阵因子分析法(Positive matrix factorization, PMF)是一种多元变量因子分析方法,它将观测的数据矩阵分解为污染源贡献和粒径源成分谱^[20],其基本原理即利用权重计算出颗粒物各粒径数浓度的

误差,在污染源贡献和粒径源成分谱非负的约束条件下运用最小二乘法确定出各主要污染源及其贡献.本文的源解析结果是使用 EPAPMF v3.0 版本^[21]所得.通常,源受体模型的数学模型可以简单地表示为:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

(1)

也可以表示为:

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{F} + \boldsymbol{E}$$

(2)

其中, x_{ij} 为第*i*个时刻第*j*个粒径的粒径分布数浓度; g_{ik} 是第*i*个时刻第*k*个因素对于受体的贡献; f_{kj} 是第*k*个因素第*j*个粒径的粒径数浓度分数; e_{ij} 为第*i*个时刻第*j*个粒径的数浓度残余; $\boldsymbol{X}$ 是粒径数浓度数据, $\boldsymbol{G}$ 为源贡献, $\boldsymbol{F}$ 为源廓线.

Q 值是一个用来评估输入数据拟合优劣的数值,它的计算方法为:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{\text{Unc}_{ij}} \right]^2$$

(3)

其中, Unc_{ij} 是不确定度; Unc_{ij} 的计算方法将在 1.3 节中给出.

不同的源数目和 F_{peak} 的值用来探索有意义的结果. F_{peak} 是一个通过改变(增加或者减少) $\boldsymbol{F}$ 和 $\boldsymbol{G}$ 矩阵来控制 PMF 模型旋转的参数^[22]. Q 的理论值(Q_{exp})可以用这个公式 $Q_{\text{exp}} = nm - p(n + m)$ ^[21] 计算. 其中 n 是粒径数浓度的个数, m 是数据集的个数, 而 p 为拟合源的个数.

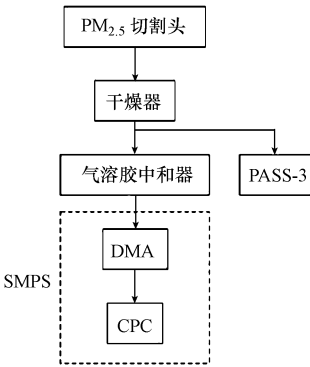


图 1 采样示意图

Fig.1 Setup of the instruments

1.2.2 条件概率函数原理介绍

条件概率函数(Conditional probability functions, CPF)^[14, 23-24]的基本定义是:

$$\text{CPF} = m_{\theta} / n_{\theta}$$

(4)

其中, m_{θ} 是风向 θ 的区域中粒径数浓度不小于“阈值”且对应风速大于 $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的数据个数; n_{θ} 是该区域中对应风速大于 $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的总数据个数. 定义“阈值”为不低于观测值百分位数 75% 处的值.

1.3 数据的质量控制和模型的不确定度确定

(1) 为了保证数据的平滑性, 将 105 个粒径(8.2—346 nm)平均成 35 个新的粒径(8.5—333.9 nm), 也就是每 3 个粒径分布平均成 1 个. 相应的因下雨天气所对应的粒径数浓度数据从分析中剔除, 不予分析(因为下雨天未进行颗粒物膜采样, 没有对应的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 数据).

(2) PMF 受体模型要求源成分谱是固定不变的, 那么在这种情况下即要求源的粒度分布随时间是恒定不变的. 由新粒子生成导致粒径分布的短暂变化会使模型的解无法确定. 因此在基于粒径分布的源解析中必须将这些新粒子成核事件排除^[7]. 在观测期间(2013 年 8 月 8 日—2013 年 8 月 29 日)有出现成核现象和粒子增长事件, 因此有必要排除这种数据.

(3) 痕量气体数据是 1 min 记录 1 次, 在分析源 1、源 2 贡献与痕量气体日变化关系时都平均为 1 h 1 个数据; 由于一张膜的采样时间是 12 h, 在分析源 3、源 4 贡献与 $B_{\text{abs}781}$ 、水溶性离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^-)的关系时将源贡献 3 和 4 的数据平均为每 12 h 1 个数据.

(4) 不确定度(Unc)是 PMF 进行分析要输入的一个参数.在本文中,不确定度采用方程(5)和(6)计算,这两个方程在软件说明书里有详尽的描述^[21].这个方程包含两个参数:一个是方法检测限(MDL),一个是误差部分(Error fraction,ef).SMPS 的检测限采用每一通道粒径数浓度除以对应通道 CPC 粒径颗粒的个数^[25].检测限的平均结果显示如图 2.误差来源主要包括气溶胶在流动过程中在管壁、DMA 和 CPC 中的吸附、碰并等损失.鉴于以往研究结果,采用 15%作为粒径小于或等于 25 nm 的误差部分,10%作为粒径大于 25 nm 的误差部分^[25].

如果粒径数浓度数值小于或者等于方法检测限数值,则不确定度用下面公式计算:

$$Unc = \frac{5}{6} \times MDL \tag{5}$$

如果粒径数浓度数值大于方法检测限,在不确定度的计算公式为:

$$Unc = \sqrt{(ef \times C)^2 + MDL^2} \tag{6}$$

其中:ef 为误差部分;C 为气溶胶颗粒物粒径数浓度;MDL 为方法检测限.

2 结果与讨论

2.1 南京市颗粒物数谱分布概况

采样期间,除正常维护、校准和停电等其他意外情况,共采集并分析 SMPS 气溶胶数浓度样品 9990 个,经过 1.3 节的(1)、(2)步骤对数据的质量控制之后颗粒物数浓度个数为 8594.

图 3 给出了 2013 年 8 月 8 日—2013 年 8 月 29 日的平均颗粒物数浓度粒径分布,其粒径跨度从 8.2—346 nm.黑色线代表平均值,阴影部分的上下边界代表着 75%和 25%处的值.由图 3 可见,颗粒物数浓度平均值呈现单峰分布,峰值位于约 80 nm 处.数浓度主要集中在超细粒子($D_p < 100\text{ nm}$),占 72%以上.

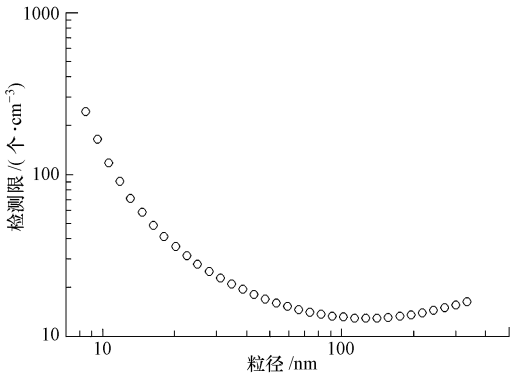


图 2 SMPS 的检测限与粒径
Fig.2 Detection limit and particle diameter of SMPS

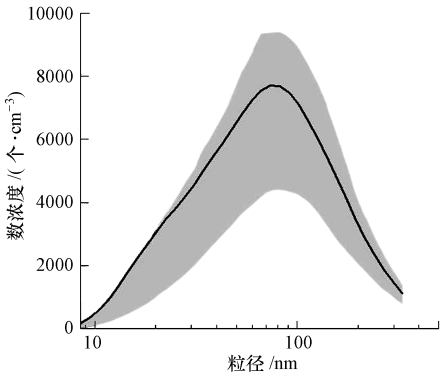


图 3 观测期间的粒径数浓度分布
Fig.3 Particle number size distribution during the observation

2.2 源解析模型参数控制

EPA v3.0 中有一个额外不确定度(Extra Unc, $0 < \text{Extra Unc} < 25\%$),本篇研究额外不确定度为 5%. Number Run 选择 20, Seed 选择 Random, Base Run 代表了迭代次数,选择 100.选择不同的 F_{peak} 值,从 -2 到 2,步长为 0.1,然后分别运行得到对应的 Q 值.以 Q 值对 F_{peak} 值作图,图形为典型的“U”.经过多次尝试比较 $F_{\text{peak}} = 0.1$ 时 Q 值最小.假如源的个数和误差部分的估计足够精确,那么 Q/Q_{exp} 约等于 1^[26].经过多次的试验探讨,本文源的数目选定为 4, Q/Q_{exp} 为 0.99.

2.3 南京市颗粒物来源解析

使用 PMF 模型分析了数浓度粒径谱分布,以确定其来源并从中获得源排放信息.颗粒物数浓度在粒径通道上的观测数据和拟合数据的相关系数如图 4 所示,在粒径小于 13 nm 时, R^2 小于 0.7,原因可能是由于小粒径对应较高的不确定度所造成的.图 5 显示了 4 个源的粒径谱分布信息,4 个源(Factor 1—4)按照峰值粒径的大小排列.而图 6 则给出 4 个源对于颗粒物总数浓度的贡献.源贡献结合痕量气体数

据和化学组分数据用来探讨及确认各个源.

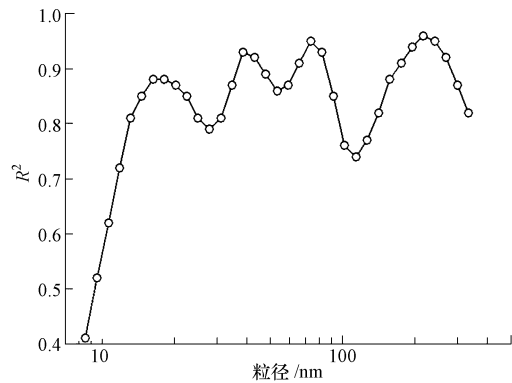


图 4 粒径与相关系数 R^2
Fig.4 Size-dependent correlation coefficient R^2

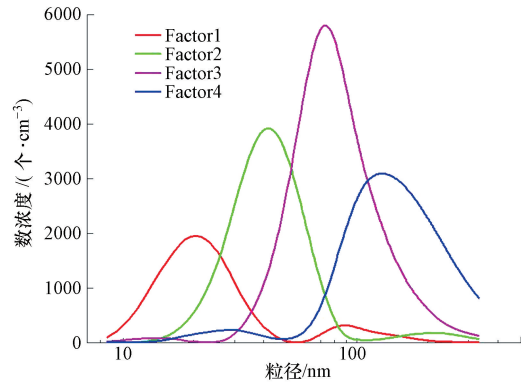


图 5 4 个源成分谱的粒径分布
Fig.5 Number size distribution of four factors

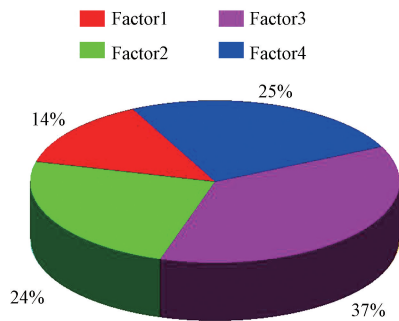


图 6 4 个源的数浓度贡献
Fig.6 Contributions of four factors to the total particle number

如图 5 所示,Factor1 的粒径分布有 1 个 22.5 nm 的峰值.从图 6 中可以看出,Factor1 对整个粒径数浓度的贡献为 14%,为 4 个源中最小.Weohner 等^[27]在路边观测到高浓度的 15 nm 左右的颗粒物,认为这些颗粒物可能是由汽车尾气管排放的一次高温气体通过凝聚而形成;该源的粒径分布与其他研究中在道路边观测到的颗粒物粒径分布也相似^[27-29],指示出 Factor 1 可能与汽车尾气排放有关.从图 7 中可以看出 Factor 1 有一个早高峰(8:00)和一个晚高峰(16:00—17:00),与 NO_x 的日变化规律大致相同.这也说明了 Factor 1 与 NO_x 有较为相似的来源.因此可以推定 Factor 1 为观测点不远处机动车排放的新鲜小粒径颗粒物.这个结果也与其他研究相类似^[7,15,30],如在 Pittsburgh^[16] 观测到的不远处机动车辆排放的新鲜小粒径颗粒物分布峰值在 15 nm,与 Factor 1 相近,但他们的研究中没有给出源的具体贡献.而在晚上 9 点左右,NO_x 和 Factor 1 也出现一个小高峰,说明这个时间段也有一个交通流量高峰.如图 8(A) 中显示,Factor 1 的 CPF 主要位于正南和西南方向,而位于观测点的南边约 500 m 是江心洲夹江大桥,在西南方向约 300 m 为长江隧道,交通流量较大,这也解释了 Factor 1 出现早晚高峰的原因.

Factor 2 的粒径分布范围在 20—80 nm 之间,约在 43 nm 处有一个峰值,对整个粒径数浓度的贡献为 24%.如图 7 所示,Factor 2 与 Factor 1 和 NO_x 的日变化规律相似,但 Factor 2 出现早晚高峰的时间比 Factor 1 有所延迟.这也可能是与汽车排放有关,但又与 Factor 1 不同,可能是由离观测点较远处的汽车排放的、经过交通排放出的老化的粒子所导致.相关研究也表明汽车尾气排放的颗粒物粒径处于这个范围内^[15,22].与其他研究者工作相结合^[16,25,30],Factor 2 可以命名为较远汽车尾气排放. Factor 1 与 Factor 2 同样是由汽车尾气的排放引起的,它们的差别主要表现在平均几何粒径上,从对观测点颗粒物的贡献份额上也说明较远处源的贡献大于近处源的贡献.从 CPF 图中可以看出,Factor 2 的 CPF 主要位于东南、南和西南方位,为交通密集的城区(图 8(B) 所示).本研究中 Factor 2 的粒径分布与北京夏季粒

径分布源解析中得到的较远处汽车排放源^[25]相类似,其粒径分布峰值为 50 nm,对颗粒物总数浓度的贡献为 29%,比本研究中的贡献率略大.

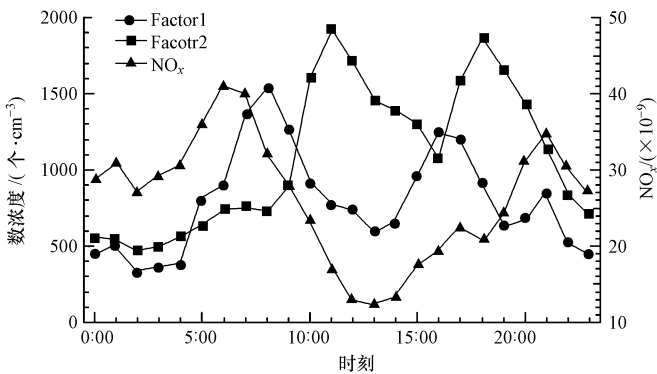


图 7 NO_x和 Factor 1、Factor 2 的日变化

Fig.7 Diurnal variations of NO_x and particle number concentration of Factor 1 and Factor 2

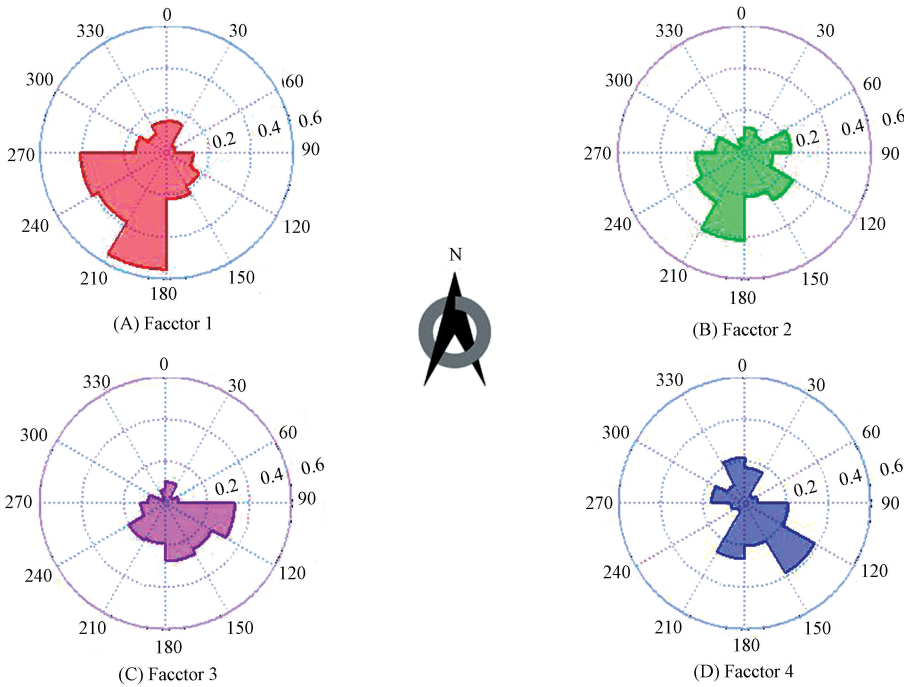


图 8 条件概率函数对应的风向位置图

Fig.8 Wind rose plot of four factors

Factor 3 的数浓度有一个峰在 70—100 nm,尤其是在 73.5 nm 处达到最大(图 5).Factor 3 占总数浓度的 37%.由图 9(A)可以看出,Factor 3 的浓度同 781 nm 处的吸收系数 $B_{\text{abs}781}$ 有较为一致的变化趋势,而 $B_{\text{abs}781}$ 与黑炭(BC)浓度直接相关^[31],表明 Factor 3 和 BC 具有同源性.BC 可作为生物质燃烧、烹饪等燃烧过程的示踪物,由此可判断 Factor 3 与周围及远处燃烧排放有关.有研究表明^[32-33],在中国生物质燃烧的颗粒物粒径分布的峰值在 100 nm 处,但 Factor 3 的峰值较小,且与生物质燃烧示踪物 K^+ 无显著相关,因此生物质燃烧可能不是主要原因.由图 9(B)可见,Factor 3 在早上、中午和傍晚均有峰值,可能与居民烹饪排放有关.因此,Factor 3 的来源相对复杂,是除汽车尾气之外的居民烹饪排放和生物质燃烧排放、电厂排放等燃烧源的混合,其中居民烹饪可能占主要原因.而 Factor 3 的来源 CPF 方位显示主要来自东南、南和西南方向(图 8(C)所示),在这些方向上人口居住较为密集.本研究中 Factor 3 是所有源中贡献最大的,与北京夏季的源解析结果^[25]相似,其燃烧源对总数浓度的贡献为 33%,略低于本研究.

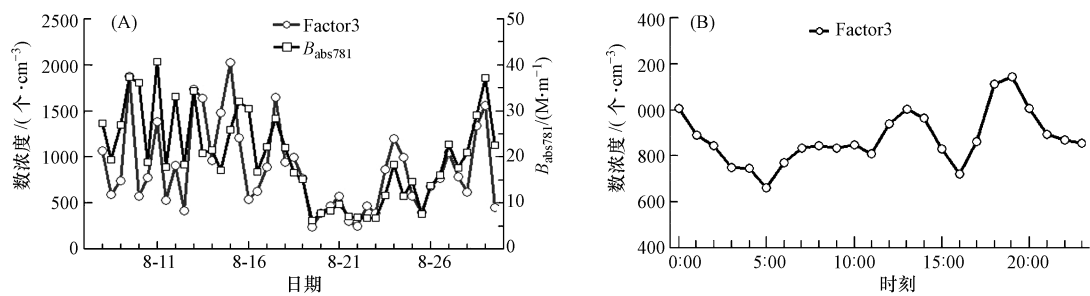


图 9 (A) Factor 3 的粒径数浓度与 781 nm 吸收系数的变化; (B) Factor3 的日变化
Fig.9 (A) Variation of particle number concentration of Factor 3 and $B_{\text{abs}781}$; (B) Diurnal variation of Factor 3

Factor4 有一个较小的峰和一个较大的峰,其中较小的峰值约为 30 nm,而较大的峰约为 130 nm(如图 5 所示).Seattle^[15]和北京^[25]的源解析工作中也得到了一个类似源,在爱根核模态和积聚模态各有一个峰值,其主峰处于积聚模态,该源的归属为二次气溶胶源.如图 10 中所示,本研究中 Factor4 的数浓度与颗粒物中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的浓度之和的变化趋势相似,表明 Factor4 的来源与二次气溶胶有关,可能直接受二次硫酸盐、硝酸盐气溶胶共同影响,也可能受已存在的超细颗粒物上吸附的气态硫酸和硝酸的间接影响,研究结果与以往的报道相一致^[15,24].由图 6 可知,Factor4 对总数浓度的贡献为 25%.从图 8(D)中可见,Factor4 的 CPF 分布主要集中在东南、西南和西北方向,这些方位交通流量大、工业生产密集,排放的气态污染物能够通过大气化学反应形成二次气溶胶.

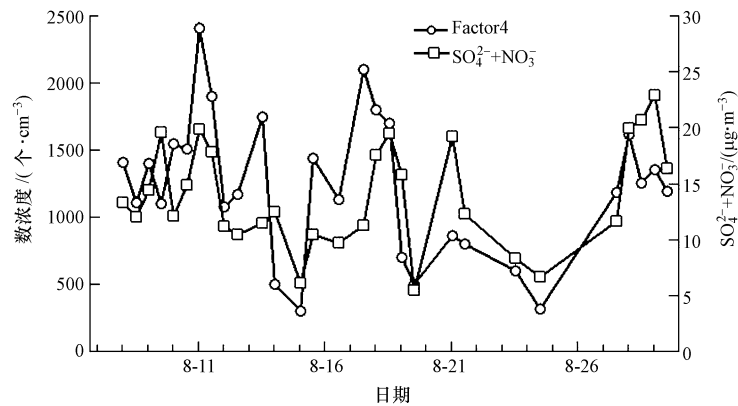


图 10 Factor4 的粒径数浓度与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度总和的变化趋势
Fig.10 Particle number concentration of Factor4 and the sum of sulfate and nitrate

3 结论

- (1) 运用 PMF 方法对南京气象局 2013 年夏季的颗粒物数浓度的粒径谱分布进行源解析,得到 4 个源,分别为:近距离的汽车尾气排放;较远距离的汽车尾气排放;混合燃烧排放;二次气溶胶源.其对于颗粒物总数浓度的贡献分别为 14%、24%、37%和 25%.
- (2) Factor1 和 Factor2 在日变化过程中分别出现一个早高峰和一个晚高峰,其中 Factor2 的高峰出现时间晚于 Factor1.
- (3) Factor3 燃烧排放的贡献最大,说明对观测点颗粒物数浓度贡献最大的源是混合燃烧源,主要可能为烹饪排放.
- (4) Factor4 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度之和有较好的相关性,表明 Factor4 主要来自二次气溶胶的贡献.

参 考 文 献

[1] Delfino R J, Sioutas C, Malik S. Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health [J]. Environmental Health Perspectives, 2005, 113: 934-946

- [2] Wichmann H E, Spix C, Tuch T. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany, Part A: Role of particle number and particle mass[J]. Health Effects Institute Research Report, 2000, 98: 5-86
- [3] Oberdorster G, Oberdorster E, Oberdorster J. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles[J]. Environmental Health Perspectives, 2005, 113: 823-839
- [4] Kumar P, Robins A, Vardoulakis S, et al. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls[J]. Atmosphere Environment, 2010, 44: 5035-5052
- [5] Kulmala M, Vehkamäki H, Petäjä T, et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations[J]. JAerosol Science, 2004, 35: 143-176
- [6] Holmes N S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications[J]. Atmosphere Environment, 2007, 41: 2183-2201
- [7] Zhou L M, Kim E, Hopke P K, et al. Advanced factor analysis on Pittsburgh particle size-distribution data[J]. Aerosol Science and Technology, 2004, 38: 118-132
- [8] Wu Z J, Hu M, Lin P, et al. Particle number size distribution in the urban atmosphere of Beijing, China[J]. Atmosphere Environment, 2008, 42: 7967-7980
- [9] Paatero P. Least square formulation of robust nonnegative factor analysis[J]. ChemometrIntell Lab Syst, 1997, 37: 23-35
- [10] Lee E, Chan C K, Paatero P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong[J]. Atmosphere Environment, 1999, 33: 3201-3212
- [11] Ramadan Z, Song X H, Hopke P K. Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization[J]. Journal of Air & Waste Manage Association, 2000, 50: 1308-1320
- [12] 李秀, 张勇, 张家泉, 等. 黄石城区夏季大气 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 中元素特征分析[J]. 环境化学, 2014, 33(2): 357-358
- [13] Kim E, Hopke P K, Edgerton E S. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization[J]. Journal of Air & Waste Manage Association, 2003, 53: 731-739
- [14] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. 环境科学, 2002, 23(6): 11-16
- [15] Kim E, Hopke P K, Larson T V, et al. Analysis of ambient particle size distributions using Unmix and positive matrix factorization[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 202-209
- [16] Zhou L M, Kim E, Hopke P K, et al. Mining airborne particulate size distribution data by positive matrix factorization[J]. J Geophys Res, 2005, 110(7): 1-15
- [17] Ogulei D, Hopke P K, Zhou L M, et al. Source apportionment of Baltimore aerosol from combined size distribution and chemical composition data[J]. Atmosphere Environment, 2006, 40(S2): 396-410
- [18] Song Y, Dai W, Shao M, et al. Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China[J]. Environ Pollut, 2008, 156: 174-183
- [19] Lanz V A, Hueglin C, Buchmann B, et al. Receptor modeling of C2-C7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: Changes between 1993-1994 and 2005-2006[J]. Atmos Chem Phys, 2008, 8: 2313-2332
- [20] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization-a nonnegative factor model with optimal utilization of error-estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, 5: 111-116
- [21] EPA: Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide[S]. Washington, DC, 2008
- [22] Paatero P, Hopke P K, Song X H, et al. Understanding and controlling rotations in factor analytic models[J]. ChemomIntell Lab Syst, 2002, 60: 253-264
- [23] Kim E, Hopke P K. Comparison between conditional probability function and nonparametric regression for fine particle source directions[J]. Atmosphere Environment, 2004, 38: 4667-4673
- [24] 杨辉, 朱斌, 高晋辉, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4519-4528
- [25] Wang Z B, Hu M, Wu Z J, et al. Long-term measurements of particle number size distributions and the relationships with air mass history and source apportionment in the summer of Beijing[J]. Atmos Chem Phys, 2013, 13: 10159-10170
- [26] Ulbrich I M, Canagaratna M R, Zhang Q, et al. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9: 2891-2918
- [27] Wehner B, Birmili W, Gnauk T, et al. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: Measurements and a simple model study[J]. Atmosphere Environment, 2002, 36: 2215-2223
- [28] Virtanen A, Rönkkö T, Kannosto J, et al. Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki[J]. Atmos Chem Phys, 2006, 6: 2411-2421
- [29] Gramotnev G, Ristovski Z. Experimental investigation of ultra-fine particle size distribution near a busy road[J]. Atmosphere Environment, 2004, 38: 1767-1776
- [30] Yue W, Stolzel M, Cyrys J, et al. Source apportionment of ambient fine particle size distribution using positive matrix factorization in Erfurt, Germany[J]. Sci Total Environ, 2008, 398: 133-144
- [31] Flowers B A, Dubey M K, Mazzoleni C. Optical-chemical-microphysical relationships and closure studies for mixed carbonaceous aerosols observed at Jeju Island: 3-laser photoacoustic spectrometer, particle sizing, and filter analysis[J]. Atmos Chem Phys, 2010, 10: 10387-10398
- [32] Yi H H, Hao J M, Duan L, et al. Characteristics of inhalable particulate matter concentration and size distribution from power plants in China[J]. Journal of Air & Waste Manage Association, 2006, 56: 1243-1251
- [33] Li X, Duan L, Wang S, et al. Emission characteristics of particulate matter from rural household biofuel combustion in China[J]. Energ Fuel, 2007, 21: 845-851