第 36 卷	第2期	环境化学	Vol. 36, No. 2
2017 年	2 月	ENVIRONMENTAL CHEMISTRY	February 2017

#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016060801

于泊蕖, 王永慧, 刘芃岩,等.保定市 PM<sub>2.5</sub>形貌特征、有机物污染水平及来源识别[J].环境化学,2017,36(2):241-247. YU Boqu, WANG Yonghui, LIU Pengyan, et al. Microscopic morphology, organic pollution level and source identification of PM<sub>2.5</sub> in Baoding City [J].Environmental Chemistry,2017,36(2):241-247.

# 保定市 PM<sub>2.5</sub> 形貌特征、有机物污染水平及来源识别\*

于泊蕖 王永慧 刘芃岩\*\* 杨金新 张瑞瑞 甄一尘

(河北大学化学与环境科学学院,保定,071002)

**摘 要** 在高倍数冷场扫描电镜下对 PM<sub>2.5</sub>样品进行了微观形貌特征分析,发现其组成以烟尘集合体及飞灰 为主;并以气相色谱-质谱联用技术为检测手段,对保定市雾霾高发期内(2015 年 11 月—2016 年 3 月)不同污 染程度下 PM<sub>2.5</sub>样品上的有机污染物进行了定性定量分析,结果共检测到有机污染物 83 种,主要为正构烷烃 类 15 种(0.02—1154.49 μg·g<sup>-1</sup>)、优先监测 PAHs 类 12 种(2.36—945.17 μg·g<sup>-1</sup>),其余为酞酸酯、醛、酮及苯 系物等;通过 PM<sub>2.5</sub>质量浓度、冷场扫描电镜微观形貌图像及样品上的有机污染物定性定量等测定结果的分 析,对保定市城区雾霾高发期 PM<sub>2.5</sub>上污染物来源进行了解析.

关键词 PM<sub>2.5</sub>,形貌特征,正构烷烃,多环芳烃,源识别.

# Microscopic morphology, organic pollution level and source identification of PM<sub>2.5</sub> in Baoding City

 YU Boqu
 WANG Yonghui
 LIU Pengyan\*\*
 YANG Jinxin
 ZHANG Ruirui
 ZHEN Yichen

 (College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, 071002, China)
 Image: College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, 071002, China)
 Image: College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, 071002, China)

Abstract: The micromorphology of  $PM_{2.5}$  was analyzed by the high magnification scanning electron microscopy (SEM). Results showed that soot aggregate and fly ash were the main pollutants. In addition, using GC-MS hyphenated techniques, 12 groups of  $PM_{2.5}$  samples collected in Baoding city during heavy haze period (Nov. 2015—Mar. 2016) with different pollution levels were qualitatively and quantitatively analyzed. The results showed that 83 organic compounds were detected with 15 *n*-alkanes (0.02—1154.49 µg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>) and 12 PAHs (2.36—945.17 µg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>) being the major conpounds. The others were phthalate esters, aldehydes, ketones, benzene series etc. According to the mass concentration, micromorphology of  $PM_{2.5}$  combined with qualitative and quantitative analysis results of the organic pollutants on  $PM_{2.5}$  samples, the sources of pollutants on  $PM_{2.5}$  from Baoding city was analyzed.

Keywords: PM<sub>25</sub>, morphology characteristics, *n*-alkanes, PAHs, source identification.

PM<sub>2.5</sub>已成为影响我国大气环境质量的首要污染物,并呈典型的区域性<sup>[1]</sup>,京津冀作为我国高速发展经济区,能耗不断上升,区域大气污染日益严重<sup>[2-4]</sup>.目前,关于北京、天津地区 PM<sub>2.5</sub>研究较多<sup>[5-9]</sup>,而对区域内其他城市研究较少.保定市作为冀中地区中心城市,与北京、天津构成黄金三角区,在环渤海经

\* \* 通讯联系人, Tel: 13582089507, E-mail: hbupyliu@163.com

Corresponding author, Tel: 13582089507, E-mail: hbupyliu@163.com

<sup>2016</sup>年6月8日收稿(Received: June 8, 2016).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(21377033)和河北省教育厅重点项目(ZD20131046)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21377033) and the Key Project of Hebei Education Department (ZD20131046).

济圈中居重要地位,因此有必要了解其污染水平,为区域大气协同防控提供参考.PM<sub>2.5</sub>来源复杂组成多变,其有机组分的特征研究已成为热点<sup>[10]</sup>.现有研究表明,PM<sub>2.5</sub>中可分辨出的有机物类别主要有烷烃、多环芳烃类(PAHs)、苯系物、杂环化合物、醇、酸、酮、酯等.文献中常用正构烷烃的碳优势指数(CPI)值和几种 PAHs 特征比值判断污染来源<sup>[11-13]</sup>,但单纯依靠这些化学组成难以做出准确判断,如果结合PM<sub>2.5</sub>的微观形貌,可增加大气颗粒物来源判断的准确性<sup>[14]</sup>.目前,鲜见据此对保定市大气 PM<sub>2.5</sub>进行分析研究的资料.

本文选定保定市作为研究区域,通过对灰霾高发期(2015年11月—2016年3月)大气环境中 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度变化、微观形貌特征、有机物污染水平综合分析对保定市 PM<sub>2.5</sub>的污染物来源进行了探讨.初步 评价了保定市 PM<sub>2.5</sub>污染水平,为保定市大气污染防治提供科学依据,也为京津冀地区大气污染运输转移提供一定的参考.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

#### 1.1 样品采集

采样点设在保定市莲池区,河北大学校园内(N38°52′17.99″,E115°30′35.06″),高度约为12 m.采样 点附近主要是大学、医院及居民生活区,人口密度、交通流量较大,是较为典型的城区站点.样品信息见 表1.

				20 A		
Table 1         Sampling information						
编号 No.	日期 Date	空白膜重量 Blank filters' weight/g	尘膜重量 PM <sub>2.5</sub> filters' weight/g	PM <sub>2.5</sub> 浓度 PM <sub>2.5</sub> content/ (μg·m <sup>-3</sup> )	空气质量 指数 AQI*	首要污染物 Primary pollutants
1	20151127	2.84335	3.10453	329.77	186	PM <sub>2.5</sub>
2	20151129	2.85196	3.08638	507.40	431	PM <sub>2.5</sub>
3	20151130	2.82619	3.11972	635.35	449	PM <sub>2.5</sub>
4	20151202	2.84178	2.89867	72.92	159	PM <sub>2.5</sub>
5	20151204	2.85979	2.94619	109.09	170	PM <sub>2.5</sub>
6	20151227	2.87277	2.92731	68.86	62	$PM_{10}$
7	20160103	2.83675	2.98651	206.28	344	PM <sub>2.5</sub>
8	20160111	2.84452	2.89055	58.12	105	$PM_{10}$
9	20160113	2.84312	2.96270	164.71	254	PM <sub>2.5</sub>
10	20160309	2.84135	2.87765	45.80	62	$PM_{10}$
11	20160310	2.83320	2.86339	38.12	53	$PM_{10}$
12	20160311	2.84232	2.89134	73.41	83	PM <sub>2.5</sub>

表1 样品信息

注: AQI 为当日保定市公布值.

#### 1.2 样品分析

#### 1.2.1 仪器与试剂

JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜(JEOL LTD/JAPAN (日本电子株式会社/日本)); PM<sub>2.5</sub>大流 量质量流量控制采样器(上海奕枫仪器设备有限公司); 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(Agilent); BF-2000M 型氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司); IKA<sup>®</sup> RV 10 控制型旋转蒸发仪.正己烷、丙酮、 二氯甲烷(色谱纯, J. T. Baker 公司), 玻璃纤维滤膜(Whatman<sup>™</sup>).

1.2.2 实验方法

玻璃纤维滤膜(有效面积 20×25 cm<sup>2</sup>)采样前在马弗炉内 500 ℃烘4h,无水硫酸钠在马弗炉内 660 ℃烘4h,活性硅胶在烘箱内 135 ℃烘4h,均存于干燥器内备用.采样后尘膜置于干燥器内平衡 24h,在温度湿度达平衡后称重,铝箔包好冷藏备用;尘膜用 150 mL 己烷:丙酮(体积比 1:1)索氏提取 12h,提取液于旋转蒸发仪上浓缩至一定体积后氮吹浓缩至4mL 冷藏备用;取1mL 上述提取液过活性

硅胶柱分离纯化,装柱顺序从下到上依次为脱脂棉,7g活性硅胶,2g无水硫酸钠,淋洗液弃去,40mL 己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)洗脱,洗脱液旋蒸浓缩至一定体积后,氮吹近干,再用己烷定容至5mL,用 气相色谱-质谱联用仪检测.

色谱及质谱条件:毛细管色谱柱:DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.1 μm);升温程序:初始温度 50 ℃,以 25 ℃·min<sup>-1</sup>升至 150 ℃保持 1 min,再以 10 ℃·min<sup>-1</sup>升至 280 ℃保持 5 min,整个程序历时 24 min,进样口 温度 240 ℃;EI 离子源,源能量 70 eV,温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,辅助加热打开.全扫描模式,溶剂 延迟 4 min,不分流 1 μL 进样.

1.3 质量保证与质量控制

空白及回收率实验结果符合空白质量保证和质量控制要求.C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>正构烷烃及 16 种优先监测 PAHs 标准曲线线性良好, R<sup>2</sup>分别大于 0.9976 和 0.9972, 回收率分别在 62.70%—78.41% 和 54.78%—82.76%之间;采样所用滤膜及净化柱所用耗材, 使用前均做烘烤处理, 以尽可能地消除有机物本底值 误差.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 2.1 PM25质量浓度分析

AQI 监测数据显示采样期间保定市大气 PM<sub>2.5</sub>浓度最高达 532.90 μg·m<sup>-3</sup>,采样期内超标率达 65.56%,12 月超标率高达到 90.32%,可见采样期间为保定市雾霾高发期.此外,根据 AQI 与 PM<sub>2.5</sub>数据关 系(表 1 和图 1)发现二者相关性极高呈现同峰同谷,这表明环境空气质量很大程度上由 PM<sub>2.5</sub>决定,因 此亟待对 PM<sub>2.5</sub>进行源分析以便更好地对其进行防控.



图 1 2015 年 12 月和 2016 年 3 月 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、PM<sub>2.5</sub>、AQI 的日均值分布图 Fig.1 Daily averge values of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> PM<sub>2.5</sub> and AQI during December 2015 and March 2016

2.2.1 定性分析结果

PM<sub>2.5</sub>样品中共检测到有机物 83 种,主要为 6 大类:多环芳烃类 35 种(优先监测 PAHs 12 种);正构 烷烃类 15 种(16 个碳以上的 13 种);酯类 7 种(酞酸酯类为主);醛 5 种、酮 4 种、苯系物 4 种,此外还有 少量烯、酸酐等,多为 VOCs 类.研究表明 VOCs 是大气中光化学污染的重要前体物质,其中芳烃贡献最 高,烯烃、烷烃次之<sup>[15]</sup>.说明保定市大气 PM<sub>2.5</sub>上有机污染物的大量存在有发生光化学反应生成危害性更 大的二次污染物的可能.

#### 2.2.2 定量分析结果

为进一步了解 PM2.5上有机物污染水平,利用外标法对检测到的有机物中含量最多的正构烷烃类及

<sup>2.2</sup> PM25上有机物污染水平

36 卷

最受关注的优先监测 PAHs 类进行了定量分析(表 2).结果显示,15 种主要正构烷烃浓度在 0.02—1154.49 μg·g<sup>-1</sup>之间,进一步分析数据可见 PM<sub>2.5</sub>上高碳链正构烷烃含量高于低碳链,其中二十烷浓度最高,其次为二十四烷,二者最高浓度均超过 700 μg·g<sup>-1</sup>,相比于低碳链的正构烷烃来说高碳链有害正构烷烃更易于吸附在入肺细颗粒物表面,对人体健康造成威胁,当碳数大于 16 时,正构烷烃的危害会随碳数增加而增大,可损伤皮肤,甚至带来皮肤癌风险<sup>[11]</sup>.在测定样品中除二十六、二十九及三十一烷仅在个别样品中检出外,其余的 16 个碳以上正构烷烃在 PM<sub>2.5</sub>样品中均有检出,浓度在 3.9—1154.49 μg·g<sup>-1</sup>之间,这表明雾霾高发期内正构烷烃不仅种类多而且含量高.此外,定性检测到的 12 种优先监测 PAHs 类除萘含量低于检出限(0.15 μg·L<sup>-1</sup>)外,其余浓度均在 2.36—945.17 μg·g<sup>-1</sup>之间,这可能与萘主要以气态形态存在有关,整体来说雾霾期内 PAHs 浓度较高,仅 PM<sub>2.5</sub>上含量(浓度 0.58—171.32 ng·m<sup>-3</sup>)已明显超过国家环境空气质量 10 ng·m<sup>-3</sup>的浓度限值,这表明保定市雾霾高发期内 PAHs 类污染情况较为严重.数据显示苯并[k]荧蒽含量最高在 266.77—945.17 μg·g<sup>-1</sup>之间,苯并[a]芘含量也明显高于国家空气质量二级标准的浓度限值,已知前者主要来源于煤及石油燃烧,而后者为汽车尾气标志物,表明燃煤及机动车尾气对保定市雾霾高发期内 PAHs 类污染贡献较大.

	Table 2 The	concentrations of <i>n</i> -alka	nes and priority PAHs	
保留时间	英文名称	中文名称 Chinese name	PM <sub>2.5</sub> 上污染物含量 Pollutants content	大气中污染物含量 Pollutants content
Retention time	English name		in $PM_{2.5}/(\mu g \cdot g^{-1})$	in atmosphere/( $ng \cdot m^{-3}$ )
4.903	Dodecane	十二烷	0.02-22.26	0—1.02
6.251	Tetradecane	十四烷	0.02-128.21	0-8.83
7.996	Hexadecane	十六烷	4.00-27.73	1.03-2.03
8.963	Heptadecane	十七烷	3.90-987.65	0.27—107.74
9.951	Octadecane	十八烷	35.23-292.39	1.63-62.52
10.934	Nonadecane	十九烷	25.76-193.32	1.71-25.26
11.9	Eicosane	二十烷	169.63—1154.49	10.44-267.69
12.827	Heneicosane	二十一烷	30.29-463.20	3.65-86.36
15.402	Tetracosane	二十四烷	58.51-704.37	3.88-229.67
16.196	Pentacosane	二十五烷	68.95—709.47	4.57—101.03
16.959	Hexacosane	二十六烷	0.02—503.30	0—54.91
17.7	Heptacosane	二十七烷	48.12-432.22	3.19-54.91
18.398	Octacosane	二十八烷	28.74-207.09	2.15-24.87
19.096	Nonacosane	二十九烷	0.02—323.81	0-35.32
20.653	Hentriacontane	三十一烷	0.02-87.55	0—9.55
7.899	Fluorene	芴	6.89—9.97	0.58-0.75
9.774	Phenanthrene	菲	28.56-60.77	1.91-23.69
9.782	Anthracene	茵	2.36-241.83	1.20—17.11
12.41	Fluoranthene	荧蒽	27.52—352.83	1.89—38.02
12.883	Pyrene	芘	17.77-202.94	1.18-26.04
15.707	Benz[a]anthracene	苯并[a]蔥	31.38-375.28	2.08-40.94
16.674	Chrysene, 1-methyl	甲基屈	6.12—167.65	2.77—18.29
18.011	Benzo[k]fluoranthene	苯并[k]荧蒽	266.77—945.17	27.49—171.32
18.543	Benzo[ a] pyrene	苯并[a]芘	7.68—116.50	4.88-22.16
20.992	Indeno[1,2,3—cd]pyrene	茚并[1,2,3—cd]芘	17.72—110.50	6.36—11.26
20.997	Benzo[ghi]perylene	苯并[ghi]芘	15.42—147.13	5.45—16.05
	TOC	总有机物	1900.81—3915.32	142.05-557.81

综合以上定性定量分析结果可知,保定市雾霾高发期内 PM<sub>2.5</sub>上有机污染物不仅种类多,而且含量高,且易在大气中长期存在,整体有机物污染水平较高,居民长期暴露其中将会严重威胁身体健康.

- 2.3 PM<sub>2.5</sub>来源识别
- 2.3.1 形貌分析

通过冷场扫描电镜(SEM)图像对 PM25微观形貌进行了解析,采样时间选择 2 h、1 h、30 min、15 min

的时间梯度,发现采样时间过长颗粒物堆叠严重无法清晰看到单个微米、纳米级颗粒物形貌,采样时间 过短则颗粒物过少无法捕捉到其微观形貌特征,1h内采集到的大气样品可较好地观察到 PM<sub>2.5</sub>粒子微 观形态.高倍数 SEM 下 PM<sub>2.5</sub>中部分微观形貌特征见图 2,分析图像发现保定市 PM<sub>2.5</sub>中主要组成为烟尘 集合体及飞灰.烟尘集合体形貌特征比较明显,主要呈链状、密实状和蓬松状(图 2a,b,c).研究表明烟尘 集合体粒径与其老化、吸湿重组过程有关<sup>[16]</sup>,观察图像可见样品中烟尘集合体形态复杂大小各异,这可 能与其来源多样性有关,也可能与采样过程中发生的一系列物理变化有关<sup>[17]</sup>.此外,由 SEM 图像 (图 2d,e,f)可知颗粒物多呈实体球形,表面光滑、结构致密,粒径差异较大,也有部分颗粒物由于发生 形变呈椭球形,表面缺陷或有细颗粒物覆盖.已知矿物尘多呈规则或不规则实体形态,保定市 PM<sub>2.5</sub> SEM 图像中未发现大量矿物组分存在,说明城区内矿物污染相对较少,其他颗粒主要为扬尘等.

根据文献中 PM<sub>2.5</sub>污染源形状,对比保定市 PM<sub>2.5</sub>微观形貌分析,推测保定市城区 PM<sub>2.5</sub>主要污染源 包括燃煤、汽车尾气、生物质燃烧.虽然不同类型燃煤源排放的烟尘集合体形貌不完全相同,但燃煤源和 燃油源有些相似<sup>[18-19]</sup>.相比于燃油源,燃煤源排放的颗粒物表面相对光滑为近球形,有时为被更小颗粒 物覆盖的球形颗粒<sup>[20]</sup>,对比图 2 发现监测区域 PM<sub>2.5</sub>中部分微观形貌以此为主,结合采样时间及地点推 测,保定市大气 PM<sub>2.5</sub>中烟尘集合体及飞灰主要来自于燃煤,其次为汽油车尾气,生物质燃烧也有部分 贡献.



图 2 PM<sub>2.5</sub>冷场扫描电镜(SEM)图 Fig.2 SEM images of PM<sub>2.5</sub>

2.3.2 有机污染物来源识别

PM<sub>2.5</sub>中有机污染物种类较多,以主要污染物芳烃类及直链烷烃类作为有机物源分析对象.大气中的 PAHs 主要来源于化石能源及其他有机物不完全燃烧或热降解,不仅能以蒸汽形式存在于大气中,也可 吸附在颗粒物上<sup>[21]</sup>.2—3 环的 PAHs 主要以气态形式存在,5—6 环 PAHs 因分子量较大而挥发性较差, 易吸附在颗粒物表面<sup>[22]</sup>.低环 PAHs 主要来源于柴油车及燃煤源,多元环 PAHs 主要来源为轻型汽油 车<sup>[21]</sup>,此外研究表明,燃料种类、燃烧条件的不同,可导致生成的 PAHs 组成、相对含量不同,因此可根 据不同 PAHs 含量的比值识别污染源.利用常见的比值法<sup>[12-13]</sup>对 PM<sub>2.5</sub>中特征化合物进行了分析,结果见 表 3.PM<sub>2.5</sub>样品中 PAHs 主要为 4—6 环,初步判断保定市 PAHs 主要污染源为燃煤源,其次为轻型汽油车.

Table 5 Characteristic fails of 1 Aris chilission sources						
特征比值	汽油源	柴油源	燃煤源	测定样品比值		
Characteristic ratio	Gasoline-fired source	Diesel-tired source	Coal-fired source	Ratio of detected samples		
$C_{Bap}/C_{BghiP}$	0.30-0.40	0.46-0.81	0.90—6.60	0.90—1.38		
$C_{Phe}/C_{Ant}$	3.40-8.00	7.60—8.80	<3.00	1.38—1.59		
$C_{BaA}/C_{Chr}$	0.28—1.20	0.17-0.36	1.00-1.20	0.75—2.24		
$C_{BbF}/C_{BkF}$	1.07—1.45		3.53—3.87			
$C_{IedP} / (C_{IedP} + C_{BghiP})$	0.18	0.35-0.70	0.50-0.60	0.41—0.54		
$C_{BaA}/(C_{Chr}+C_{BaA})$	< 0.20	< 0.20		0.43—0.69		
$C_{Flu}/C_{Pyr}$			1.0-1.40	1.46—1.60		
$C_{Pyr}/C_{B[a]P}$		1.0—6.0	<1	0.24—1.18		

**表 3** 判断 PAHs 污染来源的特征比值 Table 3. Characteristic of PAHs emission source

正构烷烃在自然环境背景值较低,近年其浓度值在不断升高,主要是由于人类活动,其人为源与 PAHs 相似.目前关于正构烷烃的来源研究主要包括主峰碳数( $C_{max}$ )、碳优势指数( $CPI = \Sigma C_{\delta X \otimes K \otimes Z}$ )、  $\Sigma C_{\beta X \otimes K \otimes Z}$ )、正构烷烃奇偶优势(OEP)<sup>[11]</sup>.一般认为来自化石燃料和生物质的不完全燃烧的正构烷烃  $C_{max}$ 、CPI值均较低( $C_{max} < 23$ 、CPI  $\approx 1.00$ ),来自高等植物排放则较高( $C_{max} \ge 27$ 、CPI  $\ge 3.00$ ),此外为混合 源排放<sup>[10]</sup>.保定市雾霾高发期大气中检出的正构烷烃以  $C_{20}$ 为主峰, $C_{24}$ 为次峰,CPI 在 0.64—0.70 之间, 这表明人为燃料燃烧及机动车尾气排放贡献较大.此外,综合 AQI 监测报道数据(图 1)知,虽然 NO<sub>2</sub>、 SO<sub>2</sub>与 PM<sub>2.5</sub>均有很高正相关性,但 SO<sub>2</sub>较于 NO<sub>2</sub>相关性更高,已知在城市尺度上 SO<sub>2</sub>、NO<sub>4</sub>的主要来源分 别是燃煤排放和机动车尾气排放<sup>[23]</sup>,据此综合以上分析可以推断保定市有机污染物主要来自于燃煤 污染.

# 3 结论(Conclusion)

(1)雾霾高发期保定市大气 PM<sub>2.5</sub>浓度最高达 532.90 μg·m<sup>-3</sup>,大部分时间都超出了国家二级标准限值,超标率达 65.56%.

(2) 通过 SEM 对 PM<sub>2.5</sub>样品进行微观结构分析,发现 PM<sub>2.5</sub>中以链状、密集状、蓬松状烟尘集合体及 球形、椭球形飞灰污染为主.

(3) PM<sub>2.5</sub>上有机污染物共检出 83 种,其中主要为 15 种正构烷烃类,浓度为 0.02—1154.49 μg·g<sup>-1</sup>; 12 种优先监测 PAHs 类,浓度为 2.36—945.17 μg·g<sup>-1</sup>,总体来说保定市雾霾高发期内有机物污染水平相 对较高.

(4)综合 PM<sub>2.5</sub>质量浓度,SEM 微观形貌图像及有机污染物定性定量结果,结合监测站常规污染物数据,推测保定市雾霾高发期内 PM<sub>2.5</sub>污染物主要来源为燃煤源,其次为轻型汽油车尾气,另外还有扬尘贡献.

#### 参考文献(References)

- [1] 薛文博,付飞,王金南,等.中国PM<sub>2.5</sub>跨区域传输特征数值模拟研究[J].中国环境科学,2014,34(6):1361-1368.
   XUE W B, FU F, WANG J N, et al. Numerical study on the characteristics of regional transport of PM<sub>2.5</sub> in China [J]. China Environmental Science, 2014, 34(6):1361-1368(in Chinese).
- [2] CHAN C K, YAO X. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1):1-42.
- [3] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京 PM<sub>2.5</sub>化学物种的质量平衡特征[J]. 环境化学, 2004, 23(3):326-333. YANG F M, HE K B, MA Y L, et al. Mass balance characteristics of chemical species of PM<sub>2.5</sub> in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(3):326-333 (in Chinese).
- [4] 杨天智. 长沙市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub>化学组分特征及来源解析[D]. 长沙:中南大学, 2010.
   YANG T Z. Chemical Compositions and Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Changsha[D]. Changsha: Central South University, 2010(in Chinese).

[5] LV B L, ZHANG B, BAI Y Q. A systematic analysis of PM<sub>2.5</sub> in Beijing and its sources from 2000 to 2012[J]. Atmospheric Environment,

2016, 124:98-108.

- [6] CHEN X, XIA X, ZHAO Y, et al. Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/3):640-646.
- [7] 刘保献,张大伟,陈添,等.北京市 PM<sub>2.5</sub>主要化学组分浓度水平研究与特征分析[J].环境科学学报,2015,32(12):4053-4060. LIU B X, ZHANG D W, CHEN T, et al. Characteristics and major chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 32(12): 4053-4060(in Chinese).
- [8] 吴琳,冯银厂,戴莉,等. 天津市大气中 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>及其碳组分污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2009, 29(11): 1134-1139.
   WU L, FENG Y C, DAI L, et al. Characteristics of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and their carbonaceous species in Tianjin City[J]. China Environmental Science, 2009, 29(11): 1134-1139(in Chinese).
- [9] 陈璐,周阳,姚立英,等. 天津市各区县 PM<sub>2.5</sub> 污染工业行业贡献构成分析[J].中国环境科学,2015,35(1):33-39.
   CHEN L, ZHOU Y, YAO L Y, et al, Modeling studies of industrial sector contributions to PM<sub>2.5</sub> pollution in different districts of Tianjin
   [J]. China Environmental Science, 2015,35(1):33-39(in Chinese).
- [10] 李宏姣,李红,陆继龙,等.北京市典型城区 PM<sub>2.5</sub>中正构烷烃的污染特征与来源[J].环境科学研究, 2015, 28(5):691-696.
   LI H J, LI H, LU J L, et al. Distribution characteristics and source identification of *n*-alkanes in PM<sub>2.5</sub> in typical urban area of Beijing[J].
   Research of Environmental Sciences, 2015, 28(5):691-696(in Chinese).
- [11] 向丽,田密,杨季冬,等.重庆万州城区大气 PM<sub>2.5</sub>中正构烷烃污染特征及来源分析[J].环境科学学报,2016,36(4):1411-1418. XIANG L, TIAN M, YANG J D, et al. Pollution characteristics and source apportionment of *n*-alkanes in PM<sub>2.5</sub> in Wanzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(4):1411-1418(in Chinese).
- [12] 林海鹏, 武晓燕, 王琼, 等. 兰州市工业区 PM<sub>10</sub>中多环芳烃的来源分析及健康风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(5): 426-430

LIN H P, WU X Y, WANG Q, et al. Source analysis and health risk assessment of PAHs in  $PM_{10}$  in industrial area of Lanzhou [J]. Journal of Environment and Health, 2013, 30(5):426-430(in Chinese).

- [13] 李文慧,张承中,马万里,等.西安采暖季大气中多环芳烃的污染特征及来源解析[J].环境科学,2010,31(7):1432-1437.
   LI W H, ZHANG C Z, MA W L, et al. Pollution characterizations and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in air during domestic heating season of Xi'an[J]. Environmental Science, 2010, 31(7):1432-1437(in Chinese).
- [14] 赵承, 邵龙义, 侯聪, 等. 元宵节期间北京 PM<sub>2.5</sub>单颗粒的物理化学特征[J].中国环境科学, 2015, 35(4):1004-1012.
   ZHAO C, SHAO L Y, HOU C, et al. Physicochemical characteristics of individual particle in PM<sub>2.5</sub> of Beijing during the Lantern Festival
   [J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1004-1012(in Chinese).
- [15] 杨笑笑,汤莉莉,张运江,等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 03生成潜势的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, 37(2):443-451. YANG X X, TANG L L, ZHANG Y J, et al. Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district[J]. Environmental Science, 2016, 37(2):443-451(in Chinese).
- [16] LI J, ANDERSON J, BUSECK P. TEM study of aerosol particles from clean and polluted marine boundary layers over the North Atlantic
   [J]. Journal of Geophysical Research, 2003,108(D6):4189-4189.
- [17] 李泽熙, 邵龙义, 樊景森, 等. 北京市不同天气条件下单颗粒形貌及元素组成特征[J]. 中国环境科学, 2013, 33(9):1546-1552.
   LI Z X, SHAO L Y, FAN J S, et al. Morphologies and elemental compositions of individual particles under different weather conditions in Beijing[J]. China Environmental Science, 2013, 33(9):1546-1552(in Chinese).
- [18] CHAKRABARTY R K, ARNOLD I, FRANCISCO D M, et al. Black and brown carbon fractal aggregates from combustion of two fuels widely used in Asian rituals [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2013, 122:25-30.
- [19] SWARUP C, CLANDIO M, KYLE G. Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles [J]. Nature Communication, 2013, 4:1-7.
- [20] 张玉梅,张卫东,王军玲.大气 PM<sub>2.5</sub>源解析"源清单化学质量平衡法(I-CMB)"模型的建立与应用[J].大气科学学报,2015,38 (2):279-284.

ZHANG Y M, ZHANG W D, WANG J L. Establishment and application of pollutant inventory-chemical mass balance(I-CMB) model for source apportionment of PM<sub>2.5</sub>[J]. Trans Atmos Sci, 2015, 38(2):279-284(in Chinese).

- [21] 毕丽玫,郝吉明, 宁平,等. 昆明城区大气 PM<sub>2.5</sub>中 PAHs 的污染特征及来源分析[J].中国环境科学, 2015, 35(3):659-667.
   BI L M, HAO J M, NING P, et al. Characteristics and sources apportionment of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs in Kunming[J]. China Environmental Science, 2015,35(3):659-667(in Chinese).
- [22] 周威,宋晓梅. PM<sub>2.5</sub>源解析技术研究进展[J]. 环保科技, 2015, 21(1):60-64.
   ZHOU W, SONG X M. Research progress of PM<sub>2.5</sub> source identification[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 21(1):60-64 (in Chinese).
- [23] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3443-3451.

MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Pollution characteristics and source apportionment of water soluble inorganicions in PM<sub>2.5</sub> in Handan City[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11): 3443-3451(in Chinese).