

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020020301

缑亚峰, 余欢, 王成,等.PM_{2.5}化学组成观测设计对 PMF 源解析结果影响综述[J].环境化学,2020,39(7):1744-1753. GOU Yafeng, YU Huan, WANG Cheng, et al. Review: Influence of PM_{2.5} composition measurement design on source apportionment using positive matrix factorization (PMF)[J].Environmental Chemistry,2020,39(7):1744-1753.

PM_{2.5}化学组成观测设计对 PMF 源解析结果影响综述*

缑亚峰¹ 余 欢² 王 成^{1**} 谢鸣捷^{1**}

(1. 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技术研究重点实验室, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044; 2.中国地质大学环境学院大气系,武汉,430074)

摘 要 近年来我国城市地区灰霾污染频发,严重影响生态环境以及人体健康.了解 PM_{2.5}的化学组成、来源、 大气传输过程和环境效应对灰霾污染有效控制对策的制定有重要意义,已成为国际大气环境领域的研究热 点.本文通过总结国内外正定矩阵因子分析模型(positive matrix factorization, PMF)在 PM_{2.5}源解析方面的研 究,阐释了 PM_{2.5}化学组成空间差异、待测化学组分选择、有机示踪物气固相分配、观测结果时间分辨率对 PMF 源解析结果的影响.评述结果表明,同一城市或地区基于不同采样点样品数据的源解析结果存在较大差异;对 同组 PM_{2.5}样品,解析出的排放源类型和待观测化学组分的选择密切相关;因有机示踪物气固相分配作用的影 响,低分子量有机物的源解析结果往往存在较大偏差;高时间分辨率观测可更好地反映不同示踪物间浓度的 时间变化差异,有利于排放源的准确识别.

关键词 示踪物, 空间差异, 气固相分配, 时间分辨率, 正定矩阵因子分析.

Review: Influence of PM_{2.5} composition measurement design on source apportionment using positive matrix factorization (PMF)

 GOU Yafeng¹
 YU Huan²
 WANG Cheng^{1**}
 XIE Mingjie^{1**}

 (1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology,
 Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing, 210044, China;
 2. Department of Atmospheric Science,

 School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)
 30074, China)

Abstract: Chinese cities suffered from frequent haze pollution in recent years, and this brought a series of negative impacts on air quality and public health. In this case, studying the composition and sources of $PM_{2.5}$ and its atmospheric processes and environmental effects are of great importance for drawing up effective regulatory strategies to reduce haze pollution, and become hotspots of the research on atmospheric environment. In this work, a number of studies on $PM_{2.5}$ source apportionment using positive matrix factorization (PMF) were summarized, so as to elucidate the influence of spatial variability of $PM_{2.5}$ composition, target components selection for analysis, gas/ particle partitioning of organic tracers, and time resolution of speciation data on PMF results. The review showed that, even at the same city/area, $PM_{2.5}$ source information retrieved from the compositional data at different sampling sites had substantial variance. For the same batch of aerosol

Corresponding author, Tel: 025-58731090, E-mail: wangcheng118@163.com; mingjie.xie@nuist.edu.cn

²⁰²⁰年2月3日收稿 (Received: February 3, 2020).

^{*}国家自然科学基金青年项目(41701551)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41701551).

^{* *} 通讯联系人,Tel: 025-58731090,E-mail: wangcheng118@163.com;mingjie.xie@nuist.edu.cn

samples, the output source types from PMF modeling were closely associated with the species selected for characterization. The source attribution of low molecular organic components was subject to large uncertainty due to the influences from gas/particle partitioning. High time-resolution measurements were more capable in capturing the difference in concentration time series between source tracers, improving the accuracy in source identification.

Keywords: tracer, spatial variance, gas/particle partitioning, time resolution, positive matrix factorization.

近 10 年来,我国大范围持续性灰霾污染事件频发,受到社会各界广泛关注.大气细颗粒物 (PM, s) 浓度增高是灰霾污染形成的主要原因.研究表明,除交通、燃煤、生物质燃烧等一次排放和二次气溶胶形 成以外,静稳天气的持续和大气边界层高度降低等不利气象因素也会加剧灰霾污染[1-2].大气颗粒物可 通过散射和吸收太阳辐射造成大气能见度降低以及影响地球热平衡[3-5].除此以外,大气细颗粒物浓度 升高还将增加人体健康风险.流行病学研究表明,大气细颗粒物及相关丰量组分(例如硫酸盐、黑碳)的 浓度水平同多种疾病 (例如呼吸系统和心脑血管疾病)的发病率以及死亡率有密切关系[6-8].

大气颗粒物化学组成和来源复杂.细粒子主要来源于化石和生物质能源使用过程中的直接排放和 气态前体物的化学转化,而粗粒子的来源则主要包括海盐、扬尘和机械过程等[9].为了解不同排放源对 大气颗粒物的贡献以及相关的健康效应,受体模型被广泛应用于颗粒物的源解析研究.受体模型假设颗 粒物样品中各组分的浓度为不同排放源贡献的线性组合[10]:

$$X = G \times F + E$$

式中,X表示受体样品中各组分浓度,G为各排放源对受体样品的贡献,F表示各组分在排放源中的质 量分数, E为残差.常用的受体模型主要包括:主成分分析-多元线性回归[principal component analysis (PCA)-multiple linear regression (MLR)]、化学质量平衡 (chemical mass balance, CMB) 和正定矩阵因 子分析 (positive matrix factorization, PMF) 等.PCA-MLR 模型不考虑观测数据的不确定度,因此模型结 果常受到颗粒物化学组分检测误差的影响.CMB 模型的运行不受样本数量的限制,但除了样品组成数据 以外,还需要当地的源成分谱信息^[11].源成分谱的不确定性及无法直接估算二次形成的贡献是 CMB 模 型应用的主要限制因素^[12-13].PMF 模型是一种具有非负约束的因子分析模型,其运行不需要源成分谱数 据,输出结果中各因子的组成和贡献仅依赖样品数据^[14].由于样品中用于源解析的化学组分往往来自 不止一个排放源, PMF 模型结果中各因子的解释相对模糊.另外, PMF 模型需要根据计算结果的可解释 性判断因子数量,且结果的稳定性高度依赖样本数量[15].

近 20 年来, PMF 模型被广泛用于大气颗粒物的源解析研究, 但这些研究大多仅关注模型输出结 果,较少考虑观测方案设计本身对源解析结果的潜在影响.对同一城市或地区,针对不同功能区受体样 品的源解析结果可存在较大差别.对同组样品,待观测化学组分的选择往往对解析出的排放源类型有重 要影响.PMF 模型解析出的因子和排放源不一定存在一一对应关系,并受到大气物理化学过程的影响. 基于不同时间分辨率颗粒物化学组成观测数据的 PMF 源解析结果不尽相同.除这些因素以外, PMF 模 型的运行设置(例如旋转参数(FPEAK)选择)、观测结果的缺失值处理和不确定度计算等也会对源解 析结果造成影响.

本文通过总结国内外关于 PMF 模型在大气 PM,。源解析方面的研究,仅考虑在默认参数设置下, PM,,化学组成的空间差异、待观测化学组分选择、气固相分配和观测的时间分辨率这些外部因素对 PMF 源解析结果的影响,为大气细颗粒物的 PMF 源解析研究提供参考.

化学组成空间差异影响 (Influences from spatial variability of chemical components) 1

流行病学研究常利用某个城市一个或者多个采样点的大气颗粒物化学组成和来源信息研究颗粒物 暴露的健康风险.但是,如果研究区域内不同采样点颗粒物化学组分的日均浓度相关性较低,或者年均 浓度存在较大差异,基于一个采样点观测结果或多个采样点平均观测结果的暴露风险评估将存在较大 误差16],实际上,不同采样地点因周边环境不同 (污染物排放点源、交通状况、地形地貌等),大气颗粒

(1)

39 卷

物的化学组成存在较大差异.如表1所示,Wang等^[17]分别对西安4个城市采样点和2个乡村采样点的PM_{2.5}及主要成分进行检测,发现城区PM_{2.5}各组分平均浓度为乡村地区的1.41—2.01倍,可归结于城区较高的源排放.另外,该研究还发现偏远背景点二次离子(NH⁺₄、SO²⁻和NO⁻₃)占PM_{2.5}的质量百分比(46.4%)显著高于城市地区(30.3%—36.0%),表明二次形成过程在偏远地区比在城市地区对PM_{2.5}浓度及组成的影响更高.根据PM_{2.5}化学组成的检测结果,Xu等^[18]利用PMF模型对京津冀地区5个典型城市(北京、天津、石家庄、保定、沧州)的PM_{2.5}来源进行分析,发现一次排放源对PM_{2.5}的贡献因受当地能源结构和人为活动影响,其空间差异显著高于二次源贡献.例如,燃煤贡献在煤炭使用最多的石家庄(17.2%)和保定(18.6%)达到最高,在天津仅为10.9%;机动车排放在车辆最多的北京和天津对PM_{2.5}的贡献分别为18.6%和16.1%,在沧州仅为10.6%;受前体物(SO₂等)大气传输影响,二次源贡献(35.4%—44.4%)的空间差异较低,且在各个城市均占主导地位.

Table 1 Comparisons of PM _{2.5} components at different sampling sites in the same city or region								
年份	样品数	采样区域	丰量组分 Bulk components/(μg·m ⁻³)					
Year	Sample No.	Sampling site	PM _{2.5}	NH_4^+	SO_{4}^{2-}	NO ₃	OC	EC
2010	112	乡村	90.2	6.30	17.4	14.0	11.5	3.95
	208	城区	167	9.13	25.8	19.8	21.8	7.95
2015—2016	392	北京城区	81.4	8.57	9.63	12.4	12.9	5.16
		天津城区	85.9	10.5	12.1	13.9	12.2	5.44
		石家庄城区	105	12.3	16.8	14.9	16.1	7.30
		保定城区	123	12.1	15.6	15.3	15.6	8.77
		沧州城区	105	11.7	15.2	14.3	15.2	6.20
	>80	城郊	42.4	6.20	11.1	5.80	7.00	1.80
2012-2013	>160	城区-居住	62.3	8.20	12.6	9.75	12.6	3.75
	>160	城区-工业	49.8	6.55	11.0	7.00	8.30	3.10
2007—2008	181	乡村	16.7	1.63	2.63	3.83	1.83	1.70
	46	城区-居住	17.2	1.20	2.60	2.80	2.10	2.20
	85	城区-道路	19.5	1.60	2.60	3.50	2.30	3.40
1998—1999	78	乡村	7.70	0.80	2.30	0.60	1.60	0.40
	77	●城郊	18.9	2.00	4.10	3.10	4.50	1.60
	79	城区-道路	24.6	1.60	2.80	3.00	7.50	4.20
	79	城区-居住	20.0	2.10	3.50	3.50	4.70	1.80
	Table 1 Comp 年份 Year 2010 2015—2016 2012—2013 2007—2008 1998—1999	Table 1 Comparisons of PM 年份 样品数 Year Sample No. 2010 112 208 208 2015—2016 392 2012—2013 >160 2007—2008 181 46 85 1998—1999 78 77 79 79 79	Table 1 Comparisons of PM2.5 components at 4年份 採桿区域 Sample No. 采样区域 Sampling site 2010 112 乡村 2010 112 乡村 2015—2016 392 北京城区 2015—2016 392 北京城区 2015—2016 392 北京城区 2015—2016 392 北京城区 2016—2016 392 北京城区 2012—2013 >80 城区-居住 2007—2008 181 乡村 2007—2008 181 乡村 1998—1999 78 乡村 79 城区-道路 79 79 城区-道路 79	Table 1 Comparisons of PM _{2.5} components at different s 年份 样品数 采样区域 Year Sample No. Sampling site PM _{2.5} 2010 112 乡村 90.2 2010 112 乡村 90.2 2010 112 乡村 90.2 2010 12 乡村 90.2 2015—2016 392 北京城区 81.4 2015—2016 392 北京城区 81.9 7<	Table 1 Comparisons of PM _{2.5} components at different sampling site 車量組 年份 样品数 采样区域 車量組 Year Sample No. Sampling site PM _{2.5} NH ⁴ 2010 112 乡村 90.2 6.30 2010 112 乡村 90.2 6.30 2015—2016 392 北京城区 81.4 8.57 天津城区 85.9 10.5 12.3 12.1 次市城区 105 12.3 12.1 2015 2012—2013 >160 城区-居住 62.3 8.20 2012—2013 >160 城区-居住 10.5 11.7 2007—2008 181 乡村 16.7 1.63 46 城区-居住 17.2 1.20 85 城区-居住 19.5 1.60 1998—1999 78 乡村 7.70 0.80 77 城郊 18.9 2.00 2.00 2.10 79 城区-道路 24.6 1.60 2.10	Table 1 Comparisons of PM2.5 components at different sampling sites in the set 年份 样品数 采样区域 車量组分 Bulk com Year Sample No. Sampling site PM2.5 NH4 S047 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 2015—2016 392 北京城区 81.4 8.57 9.63 2015—2016 392 北京城区 105 12.1 15.6 万家座城区 105 12.3 16.8 16.8 12.1 15.6 2012—2013 >160 城区-居住 62.3 8.20 12.6 2007—2008 181 乡村 16.7 1.63 2.63 2007—2008 181 乡村 16.7 1.63 2.60 1998—1999 78 乡村 17.0 <td>Table 1 Comparisons of $PM_{2.5}$ components at different sampling sites in the same city of 年份 样品数 Sample No. 采样区域 Sampling site $= 1 \pm 124$ Bulk components/(μ 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 14.0 2015—2016 392 北京城区 81.4 8.57 9.63 12.4 15.5 大津城区 85.9 10.5 12.1 13.9 万家庄城区 105 12.3 16.8 14.9 46 城弦-城区 105 11.7 15.2 14.3 2012—2013 >160 城区-居住 62.3 8.20 12.6 9.75 2007—2008 181 乡村 16.7 1.63 2.63 3.83 46 城区-适路 19.5 1.60 2.60</td> <td>Table 1 Comparisons of PM_{2.5} components at different sampling sites in the same city of region 年份 Year 样晶数 Sample No. 采样区域 Sampling site 工業量出分 Bulk components (/ µg·m⁻³) 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 14.0 11.5 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 14.0 11.5 2015—2016 392 北京城区 81.4 8.57 9.63 12.4 12.9 2015—2016 392 北京城区 85.9 10.5 12.1 13.9 12.2 2015—2016 392 北京城区 123 16.8 14.9 16.1 2015—2016 392 北京城区 105 12.3 16.8 14.9 16.1 2015—2016 392 北京城区 105 11.1 15.6 15.3 15.6 2016 人城区 城区 163 16.7 16.3 16.6 9.75 12.6 2012—2013 >160 城区 坂広 49.8 6.55 11.0</td>	Table 1 Comparisons of $PM_{2.5}$ components at different sampling sites in the same city of 年份 样品数 Sample No. 采样区域 Sampling site $= 1 \pm 124$ Bulk components/(μ 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 14.0 2015—2016 392 北京城区 81.4 8.57 9.63 12.4 15.5 大津城区 85.9 10.5 12.1 13.9 万家庄城区 105 12.3 16.8 14.9 46 城弦-城区 105 11.7 15.2 14.3 2012—2013 >160 城区-居住 62.3 8.20 12.6 9.75 2007—2008 181 乡村 16.7 1.63 2.63 3.83 46 城区-适路 19.5 1.60 2.60	Table 1 Comparisons of PM _{2.5} components at different sampling sites in the same city of region 年份 Year 样晶数 Sample No. 采样区域 Sampling site 工業量出分 Bulk components (/ µg·m ⁻³) 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 14.0 11.5 2010 112 乡村 90.2 6.30 17.4 14.0 11.5 2015—2016 392 北京城区 81.4 8.57 9.63 12.4 12.9 2015—2016 392 北京城区 85.9 10.5 12.1 13.9 12.2 2015—2016 392 北京城区 123 16.8 14.9 16.1 2015—2016 392 北京城区 105 12.3 16.8 14.9 16.1 2015—2016 392 北京城区 105 11.1 15.6 15.3 15.6 2016 人城区 城区 163 16.7 16.3 16.6 9.75 12.6 2012—2013 >160 城区 坂広 49.8 6.55 11.0

表1 同一城市或地区不同采样点 PM_{2.5}化学组成对比

PM_{2.5}的质量浓度、化学组成及源贡献的空间差异可通过计算算术或几何平均值、相关系数(r)和 离散系数(coefficient of divergence, COD)等参数来表征^[16].相关系数 r 常用于指示两个观测点观测结 果变化趋势的一致程度,COD 用于表征两个观测点观测结果的绝对差异.COD 值的计算如下所示:

$$COD_{fn} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{x_{ii} - x_{ih}}{x_{if} + x_{ih}}\right)^2}$$
(2)

式中,x_{ii}和 x_h分别指同一组分或排放源在 f 和 h 两个采样点第 i 个观测时间范围内的浓度或贡献;n 代 表样品数或观测次数.COD 越接近 0,说明差异越小,反之则越大.

在同一城市或地区, $PM_{2.5}$ 化学组成的空间差异将直接体现在 PMF 源解析结果中. Kim 等^[16] 收集了 美国圣路易斯市 10 个采样点 $PM_{2.5}$ 的无机元素组成数据,发现所有元素中硫元素浓度(代表二次硫酸 盐)的空间差异最小(平均 r=0.92,平均 COD=0.17),而其它元素均表现出较大的空间差异(r < 0.59, COD>0.30).该研究还利用元素组成对每个采样点的 $PM_{2.5}$ 进行源解析,解析出的排放源中以二次硫酸 盐贡献的空间差异最小(中位值 $r \approx 0.75$, COD ≈ 0.35),而 $PM_{2.5}$ 一次源贡献的空间差异均较高(r < 0.6, COD > 0.4).Kim 和 Hopke^[22]利用 EC、有机碳(OC)、离子和元素的日均浓度数据对美国西雅图市 5 个采样点的 $PM_{2.5}$ 分别进行 PMF 源解析,解析出的 $PM_{2.5}$ 来源包括二次硫酸盐、二次硝酸盐、机动车排 放和生物质燃烧等.该研究在比较不同采样点源贡献分布后也发现一次源贡献的空间差异远高于二次 源,同我国城市 PM₂₅排放源空间差异特征相一致.另外,表征 PM₂₅化学组成及源贡献空间差异的 r 和 COD 值同采样点选择密切相关,即位于相似功能区的采样点之间 PM₂₅组成和源贡献差异低于不同功能 区之间的差异.Xie 等^[23]对美国丹佛市 2008 年 3 月至 2009 年 3 月的 4 个采样点共 247 个 PM₂₅样品中 碳质组分的空间分布和来源进行研究,发现 EC、高分子量多环芳烃 (PAHs) 和甾烷等机动车排放示踪 物的浓度在临近高速公路的 2 个采样点接近,但显著高于居住区的 2 个采样点.各采样点的源解析结果 显示机动车相关排放源对 EC 的贡献在高速公路附近比居住区平均高 50%以上^[24].Mooibroek 等^[20]根据 化学组成数据 (离子、OC、EC 和元素)对荷兰的 5 个采样点 (3 个位于乡村,另外两个分别位于城区和 主干道旁)的 PM₂₅进行 PMF 源解析,发现机动车排放和重油燃烧相关的源贡献在城区/道路和乡村采 样点之间存在较大差异 (COD > 0.5).因此,为减小目标城市或地区的 PM₂₅源解析和健康效应评估误 差,应充分考虑 PM₂₅组成和来源在不同功能区的空间差异.

2 待测化学组分选择的影响 (Influences from the selection of target components)

受实验室分析条件限制,大气颗粒物 PMF 源解析往往仅能依赖有限的化学组分信息.无机离子(如NH⁴₄、SO²⁻₄和NO⁻₃)和碳质组分(EC、OC)浓度常被作为 PM_{2.5}的主要成分数据输入 PMF 模型^[25].无机 组分和有机分子可作为源示踪物指示 PM_{2.5}主要成分的具体来源,如表 2 所示.Pb、As、Se 和 Hg 常用于 指示燃煤^[26-27]; PM_{2.5}中的 Ni 和 V 主要来自重油燃烧^[28-29]; Cu 和 Ba 与机动车行驶过程中的刹车片磨损 有关^[30]; Ca 和 Mg 在扬尘中占质量比例较高.有机分子中也有许多较高源指示性的示踪物被识别出,例 如左旋葡聚糖(levoglucosan)来自纤维素的热裂解过程,是生物质燃烧的经典示踪物^[31]; 油酸(oleic acid)和胆固醇(cholesterol)可用于指示肉类食物烹调^[32-33]; 霍烷(hopanes)通过微生物经地球化学演 化生成并储存在化石能源中,是化石燃料燃烧的重要示踪物^[34-35]; 2-甲基苏糖醇(2-methylthreitol)、2-甲 基赤藓糖醇(2-methylerythritol)和 2-甲基甘油酸(2-methylgyceric acid)来源于异戊二烯的光化学氧化 过程^[36].纵观已有研究报道,源指示性较高的示踪物组分仍十分有限,利用 PMF 模型解析出的某些排放 源在解释过程中不确定性较高.

Table 2 Inorganic and organic tracers for PMF source analysis							
源	无机/有机示踪物	参考文献					
Sources	Inorganic/Organic Tracers	References					
燃煤	Se、As、Pb、S、Hg、苉、羟基 PAHs 等	[26-27,37-38]					
生物质燃烧	K ⁺ 、脱氢枞酸、甲氧基酚、左旋葡聚糖等	[31,39-40]					
机动车排放	EC、Cu、Ba、高分子量 PAHs (例如 IP、BghiP)、正构烷烃 (C23-C35)、甾烷、霍烷等	[30,41-43]					
重油燃烧	Ni、V 等	[28-29]					
烹调	十六烷酸、亚油酸、硬脂酸、油酸、胆固醇等	[32-33,44]					
扬尘	Al,Ca,Si,Fe,K,Ti,Ca ²⁺ 、糖类(例如葡萄糖、蔗糖)等	[45-47]					
海盐	Na ⁺ 、Mg ²⁺ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 等	[48-49]					
二次无机气溶胶	SO ₄ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺ 等	[50-51]					
二次有机气溶胶	2-甲基苏糖醇、2-甲基赤藓糖醇、2-甲基甘油酸、蒎酸、蒎酮酸等	[36,52]					

表 2	用于 PMF 源解析的无机和有机示踪物	
-----	---------------------	--

对同一采样点的同组颗粒物样本,基于不同化学组分浓度数据的 PMF 源解析结果可存在较大差 异.Xie 等^[53]分别将丹佛市 335 个 24 h PM_{2.5}样品的丰量组分 (无机离子、EC 和 OC)、丰量组分+水溶性 元素和丰量组分+有机示踪物作为 3 组输入数据进行 PMF 源解析,发现仅采用丰量组分数据无法识别 出具体的 PM_{2.5}排放源,水溶性元素的加入实现了扬尘类源贡献的有效解析,但分离和识别含碳组分的 具体来源需要有机示踪物数据.其它相关大气颗粒物 PMF 源解析研究也获得类似结果:Wang 等^[54]发现 有机示踪物分子的使用有利于识别城市地区二次有机气溶胶和生物质燃烧源;Wang 等^[55]证明了仅用 无机示踪物进行 PMF 源解析将高估生物质燃烧和机动车排放贡献.这些研究结果表明,只有当有机示 踪物数据被用于 PMF 分析后,才能获得较合理的有机气溶胶源解析结果.因此,当弄清有机气溶胶的贡 献成为源解析的首要任务时,应优先选择表 2 中和二次有机气溶胶、生物质燃烧、机动车排放和燃煤相 对应的有机示踪物进行分析.而当扬尘等富含无机组分的排放源成为源解析目标时,则应优先选择可指示地壳组成的无机元素或离子(例如 Si、Ca²⁺等)作为示踪指标.但由于 PMF 模型的拟合对象是所有组分的观测浓度,当某些重要排放源因示踪物缺失而无法被检出时,PMF 模型会高估某些已解析出排放源的贡献^[13].

有研究表明,将无机和有机示踪物组成同时输入 PMF 模型将获得更全面的源解析结果^[56]. Shrivastava 等^[13]对美国匹兹堡市 99 个 PM_{2.5}样品中 54 种有机示踪物和 5 种无机元素数据进行 21 种组合,每种数据组合仅通过增减数种示踪物组成获得,并将不同数据组合分别输入 PMF 模型分析.结果显示,基于不同数据组合均能解析出 7 个具有类似化学组成的因子,其中 6 个因子与一次排放源(机动车排放、生物质燃烧和扬尘等)相关,另外一个因子可归结为二次有机气溶胶,但不同数据组合对应的源贡献组成存在显著差异.Jaeckels 等^[12]利用美国圣路易斯市 125 个 PM_{2.5}样品中 100 多种有机示踪物和 2 种无机元素(Si 和 Al)数据进行 PMF 源解析,分离出两个点源因子,两个冬季燃烧源因子,其余 4 个因子分别与生物质燃烧、机动车排放、扬尘和二次有机气溶胶形成有关.这些研究均根据源解析结果的可解释性判定因子数量,其中与碳质组分相关的排放源(如机动车排放、生物质燃烧和二次有机气溶胶)分别由藿烷、左旋葡聚糖和二次有机酸指示,与扬尘相关的因子均有较高的地壳元素(Al、Si等)载荷,体现同时利用无机和有机示踪物进行源解析的优势.

3 有机示踪物气固相分配影响 (Influences from gas/particle partitioning of organic tracers)

如上文所述,通过 PMF 模型识别和量化 PM_{2.5}中碳质组分的来源高度依赖有机示踪物组成数据.目前常用于 PMF 源解析的有机示踪物(烷烃、多环芳烃等)大多为半挥发性物质.根据 Pankow^[57-58]的气固相分配理论,对已知的有机示踪物和确定的颗粒物组成,该示踪物的气固相分配仅受温度控制;气固相分配行为实际上是有机示踪物在气相和颗粒态有机质间分配平衡的过程.气固相分配系数可通过观测和模拟两种方式获得,计算方式如下:

$$K_{\rm p,OM} = \frac{K_{\rm p}}{f_{\rm OM}} = \frac{F/MOM}{A}$$
(3)
$$RT$$
(4)

$$K_{\rm p, 0M} = \frac{1}{10^6} \frac{1}{\rm MW_{0M}} \zeta_{\rm 0M} P_{\rm I}^{\rm o}$$
(4)

式中, $K_p(m^{-3} \cdot \mu g^{-1})$ 为气固相分配系数,经颗粒态有机质质量百分比(f_{OM})标准化后可获得 $K_{p,OM}$;F和 A分别为有机示踪物的颗粒态和气态浓度($ng \cdot m^{-3}$); M_{OM} 为颗粒态有机质浓度($\mu g \cdot m^{-3}$).式(4)中R($m^3 \cdot am \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)和T(K)分别为理想气体常数和温度; \overline{MW}_{OM} 为颗粒态有机质平均分子量; ζ_{OM} 代表 示踪物在颗粒态有机质中的活度系数; P_L^o 代表示踪物的饱和蒸汽压(atm).由于气固相分配作用的影 响,颗粒态有机示踪物浓度在气固两相中的相对比例随温度发生变化(温度越高,颗粒态占比越低),如 图1所示.另外,颗粒物排放源中有机示踪物组成也会随温度发生变化,而 PMF 模型假设源组成在研究 时间范围内不发生改变.因此,在使用颗粒态有机示踪物的长期观测数据进行 PMF 源解析时,气固相分 配作用将影响输出结果,并最终影响颗粒物污染健康效应的评估和控制决策的制定.

Xie 等^[60-62]在气固相分配对 PMF 源解析影响的揭示,应对方法开发和验证方面开展了一系列工作. 在利用 PMF 模型解析美国丹佛市大气 PM_{2.5}中有机组分来源时,将颗粒态有机示踪物日均浓度的长期 观测数据(近3年)进行分组(分组方式:*t*<10℃、10℃<*t*<20℃和*t*>20℃),分别利用总数据和分组 数据进行分析.比较源解析结果发现,基于分组数据解析出的低分子量有机气溶胶排放源与基于总数据 解析出的该污染源在时间变化趋势和平均贡献上均存在显著差异,提出仅将颗粒态有机示踪物浓度作 为输入数据进行 PMF 源解析将受到气固相分配的影响这一结论^[61].为减弱甚至消除这一影响,Xie 等^[60]通过气固分配理论根据有机示踪物颗粒态浓度计算其气态浓度,提出将气态和颗粒态总浓度作为 输入数据进行 PMF 源解析的方法,发现基于分组数据解析出的低分子量有机气溶胶排放源与基于总数 据解析出的该污染源在时间变化趋势上高度一致,证明利用总浓度作为受体模型输入数据可降低甚至 消除气固相分配对源解析结果的影响.为验证该方法中气态有机示踪物的估算,Xie 等^[59,63]对同一采样 点有机示踪物的气固相分配进行为期一年的观测,发现 Pankow^[57-58]提出的气固相分配理论能较合理 地反映有机示踪物的气固相分配行为.另外,依据有机示踪物实测(实测气态和实测颗粒态)和模拟 (模拟气态和实测颗粒态)总浓度数据的 PMF 源解析结果较为一致(如图2所示).因此,在气态有机示 踪物实测浓度不可获得的情况下,可利用气固相分配理论根据颗粒态示踪物浓度估算其气态浓度,从而 获得受气固相分配影响较小的 PMF 源解析结果^[62].



 图 1 美国丹佛市大气中颗粒态菲、荧蒽和苯并芘浓度同气态浓度比值时间变化(引自 Xie 等^[59])
 Fig.1 Temporal variations of particle- to gas-phase ratios of phenanthrene (PHE), fluoranthene (FLU), and pyrene (PYR) in Denver, U.S.^[59]

气固相分配对基于颗粒态有机示踪物源解析的影响在其它地区的外场观测研究中也得到验证.Gao 等^[64]在研究广州秋冬季6个采样点颗粒物中 PAHs 来源时发现,若仅利用颗粒态数据进行 PMF 源解 析,机动车排放和生物质燃烧对苯并[a] 花等效毒性(BaP_{eq})的相对贡献分别被低估和高估了 68%和 47%.Wang 等^[65]根据珠三角地区的4个采样点为期两年的颗粒态有机示踪物数据对 PM_{2.5}进行 PMF 源 解析,结果表明气固相分配过程将极大增高低分子量有机组分来源贡献估算的不确定性.因此,在利用 颗粒态示踪物浓度进行 PMF 源解析时,需要对气固相分配过程的潜在影响进行分析和矫正,尽管气固 相分配过程本身也是大气环境领域有待弄清的问题之一.



图 2 基于有机示踪物颗粒态浓度和模拟总浓度的 PMF 源贡献与基于实测总浓度的 PMF 源贡献对比 (引自 Xie 等^[62])

Fig.2 Comparisons of PMF source contributions based on particle-phase organic tracer concentrations and simulated total concentrations with that based on measured total concentrations^[62]

4 观测结果时间分辨率影响 (Influences from time resolution of measurement results)

为满足离线设备的检测限要求并实现多组分同步观测,PM_{2.5}滤膜样品的收集过程(12—24 h)通常时间分辨率较低.另外,由于 PMF 模型结果的稳定性高度依赖样本数量,一般 PMF 源解析工作的采样周期长达一年以上.但是,低时间分辨采样观测可导致排放周期短(2—4 h)的污染源无法被识别或具有较高不确定性.例如,机动车和扬尘多为本地排放源,排放周期较燃煤和二次源更短且波动性更强,源解析结果易受观测数据时间分辨率影响^[66].如图 3 所示,受早高峰影响,指示扬尘和机动车排放的 Ca、Fe 和 Cr、Mn 浓度均在上午 6:00—10:00 显著升高;而下午由于大气边界层高度降低,晚高峰对示踪物浓度升高的作用较难判断.近年来,大气颗粒物及其化学组成的在线或连续观测手段日趋完善.目前可在线或连续观测的化学组分主要包括水溶性离子、EC、OC、亚微米级颗粒物的有机组成和无机元素,国内外已有较多研究利用高时间分辨(~1 h)观测数据进行 PMF 源解析^[67-70].





以往基于低时间分辨数据的 PMF 源解析常依赖不同示踪物组分日均浓度的时间变化差异区分不 同排放源.高时间分辨观测可更好地反映不同组分间的时间变化差异,从而降低因缺少日变化观测而造 成的颗粒物来源组成的误判.Wang 等^[72]利用无机元素的小时观测数据对上海某观测点 PM,,主要成分 (离子、ECOC)进行源解析,并比较了基于4h、6h平均浓度的源解析结果和基于小时观测的源解析结 果,发现 PMF 模型解析出的源组成不确定度随输入观测结果的时间分辨降低而增高.Yu 等^[71]比较了依 据无机元素小时观测和23h日均浓度数据的PMF源解析结果,进一步表明高分辨数据对准确解析源组 成和源贡献的重要性.另外,在满足 PMF 模型需求的前提下,对相同的样本数量,高时间分辨观测极大 缩短了观测周期.一方面,可针对特定事件或天气条件下的颗粒物污染利用集中高分辨观测数据进行 PMF 源解析,服务突发污染事件的调查、评估和应对(烟花爆竹燃放、秸秆焚烧等).以往的源解析研究 常将污染事件中或不利天气条件下的观测值去除,降低离散值对源解析结果的影响,但忽略了特定事件 中的源分布情况^[71,73].另一方面,将短期(数天—数周)的高时间分辨观测结果用于 PMF 模型可减少 因大气过程造成的源组成变化对源解析的影响.例如,气固相分配和光化学反应这两个大气过程主要受 气温和光照影响,季节变化显著.基于低时间分辨数据的源解析研究采样时间常达1年以上,源解析结 果易受气固相分配和光化学反应等大气过程影响.而对高时间分辨观测,由于观测周期短,气温和光照 在数天到数周时间内的变化范围较小.因此,在观测时间分辨率不断提高的基础上,将来可对 PM,,进行 逐月、逐日甚至逐时的源解析,降低甚至消除大气过程对源解析结果的影响.

5 结语与展望 (Conclusions and prospects)

本文根据国内外有关研究,阐释了 PM_{2.5}化学组成的空间差异、待测化学组分选择、示踪物气固相分 配和观测结果时间分辨率这 4 个因素对 PMF 源解析的影响.在 PMF 源解析研究中,应充分考虑 PM_{2.5}组 成和来源在目标区域不同功能区的空间差异,并根据目标排放源类型选择合适的待测化学组分.

实际上,基于 PMF 模型解析出的 PM_{2.5}排放源在单个研究中往往不超过 10 种,分类较为粗糙.常见的排放源类型主要包括燃煤、机动车排放、扬尘、重油燃烧、生物质燃烧、烹调、二次有机气溶胶、二次硫酸/硝酸盐、海盐等.由于示踪物的缺乏,进一步细化的难度较高.例如,机动车排放中柴油车和汽油车各

自的贡献较难区分,可通过 CMB 模型利用源成分谱实现.生物源和人为源相关的二次有机气溶胶示踪物已被识别.但不同地区由于前体物类型或分析方法的差异,不同研究中用于 PMF 源解析的二次有机示踪物较一次有机示踪物差异较大,且有机气溶胶的一次和二次源贡献区分存在较大不确定性.除 PMF 模型外,还可通过最小 EC/OC 比值法、示踪物产率法等经验方法,或气溶胶质谱在线观测等实验方法区分一次和二次有机气溶胶.因此, PMF 源解析需要结合多种计算或实验方法满足特定排放源解析的需求.

尽管已有研究在降低气固相分配对 PMF 源解析的影响方面取得一定进展,颗粒物在大气中的各种物理化学过程仍存在许多未知领域.高时间分辨率的在线或连续观测为大气颗粒物 PMF 源解析提供了新的发展空间.在缩短观测周期的同时,高时间分辨率数据的应用理论上可极大降低大气过程对 PMF 源解析的影响.随着观测手段的不断完善,颗粒物中可在线或连续观测的组分逐渐增多,观测结果的时间分辨率也将越来越高.在这样的前提下,PMF 源解析结果的合理性和稳定性将获得极大提升,同时也有利于大气颗粒物污染的健康效应估算和控制对策的制定.

参考文献 (References)

- [1] ZHOU W, WANG Q Q, ZHAO X J, et al. Characterization and source apportionment of organic aerosol at 260 m on a meteorological tower in Beijing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18: 3951-3968.
- [2] 谷阳阳,苏贵金,柴涛,等.北京地区 PM_{2.5}浓度影响因素及估算模型 [J].环境化学,2018,37(3):397-409.
 GU Y Y, SU G J, CHAI T, et al. Influencing factors and prediction model of PM_{2.5} concentration in Beijing area [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37 (3): 397-409 (in Chinese).
- [3] 刘兴瑞,马嫣,崔芬萍,等.南京北郊一次重污染事件期间 PM_{2.5}理化特性及其对大气消光的影响 [J].环境化学,2016,35(6): 1164-1171.

LIU X R, MA Y, CUI F P, et al. Physicochemical characteristics of PM_{2.5} and impacts on light extinction during the heavy pollution period at North Suburban Nanjing [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1164-1171 (in Chinese).

- [4] 李倩,吴琳,张进生,等. 廊坊市夏季大气气溶胶消光特性及其来源[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2249-2257.
 LI Q, WU L, ZHANG J S, et al. Extinction characteristics of aerosol and the contribution of pollution source to light extinction in Langfang
 [J]. China Environmental Science, 2019, 39(6): 2249-2257 (in Chinese).
- [5] SCHLAG P, KIENDLER-SCHARR A, BLOM M J, et al. Aerosol source apportionment from 1-year measurements at the CESAR tower in Cabauw, the Netherlands [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16: 8831-8847.
- [6] MAYNARD D, COULL B A, GRYPARIS A, et al. Mortality risk associated with short-term exposure to traffic particles and sulfates [J]. Environmental Health Perspectives, 2007, 115: 751-755.
- [7] OSTRO B, FENG W Y, BROADWIN R, et al. The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: Results from CALFINE [J]. Environmental Health Perspectives, 2007, 115: 13-19.
- [8] CAO J, XU H, XU Q, et al. Fine particulate matter constituents and cardiopulmonary mortality in a heavily polluted Chinese City [J]. Environmental Health Perspectives, 2012, 120: 373-378.
- [9] XIAO H W, XIAO H Y, LUO L, et al. Atmospheric aerosol compositions over the South China Sea: Temporal variability and source apportionment [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17: 3199-3214.
- [10] 张延君,郑玫,蔡靖,等. PM_{2.5}源解析方法的比较与评述 [J]. 科学通报, 2015, 60(2): 109-121.
 ZHANG Y J, ZHENG M, CAI J, et al. Comparison and overview of PM_{2.5} source apportionment methods [J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(2): 109-121 (in Chinese).
- [11] WATSON J G, ROBINSON N F, CHOW J C, et al. The USEPA/DRI chemical mass balance receptor model, CMB 7.0 [J]. Environmental Software, 1990, 5(1): 38-49.
- [12] JAECKELS J M, BAE M S, SCHAUER J J. Positive matrix factorization (PMF) analysis of molecular marker measurements to quantify the sources of organic aerosols [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 5763-5769.
- [13] SHRIVASTAVA M K, SUBRAMANIAN R, ROGGE W F, et al. Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 9353-9369.
- [14] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994, 5: 111-126.
- [15] ZHANG Y X, SHEESLEY R J, BAE M S, et al. Sensitivity of a molecular marker based positive matrix factorization model to the number of receptor observations [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43: 4951-4958.
- [16] KIM E, HOPKE P K, PINTO J P, et al. Spatial variability of fine particle mass, components, and source contributions during the regional air pollution study in St.Louis [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 4172-4179.
- [17] WANG P, CAO J J, SHEN Z X, HAN Y M, et al. Spatial and seasonal variations of PM_{2.5} mass and species during 2010 in Xi'an, China
 [J]. Science of the Total Environment, 2015, 508: 477-487.
- [18] XU H, XIAO Z, CHEN K, et al. Spatial and temporal distribution, chemical characteristics, and sources of ambient particulate matter in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Science of the Total Environment, 2019, 658: 280-293.

- [20] MOOIBROEK D, SCHAAP M, WEIJERS E P, et al. Source apportionment and spatial variability of PM_{2.5} using measurements at five sites in the Netherlands [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45: 4180-4191.
- [21] HUEGLIN C, GEHRIG R, BALTENSPERGER U, et al. Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39; 637-651.
- [22] KIM E, HOPKE P K. Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 6047-6056.
- [23] XIE M J, COONS T L, DUTTON S J, et al. Intra-urban spatial variability of PM_{2.5}-bound carbonaceous components [J]. Atmospheric Environment, 2012, 60: 486-494.
- [24] XIE M J, COONS T L, HEMANN J G, et al. Intra-urban spatial variability and uncertainty assessment of PM_{2.5} sources based on carbonaceous species [J]. Atmospheric Environment, 2012, 60: 305-315.
- [25] 李杏茹, 白羽, 陈曦, 等. 北京冬季重污染过程大气细颗粒物化学组成特征及来源分析 [J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2397-2409.

LI X R, BAI Y, CHEN X, et al. Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2397-2409 (in Chinese).

- [26] TIAN H, WANG Y, XUE Z, et al. Atmospheric emissions estimation of Hg, As, and Se from coal-fired power plants in China, 2007 [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 3078 - 3081.
- [27] CAO S, DUAN X, ZHAO X, et al. Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China [J]. Science of The Total Environment, 2014, 472: 1001-1009.
- [28] JANG H N, SEO Y C, LEE J H, et al. Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: Anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 1053-1063.
- [29] BECAGLI S, SFERLAZZO D M, PACE G, et al. Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: A possible large role of ships emissions in the Mediterranean [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12: 3479-3492.
- [30] MCKENZIE E R, MONEY J E, GREEN P G, et al. Metals associated with stormwater- relevant brake and tire samples [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407: 5855-5860.
- [31] SIMONEIT B R T, SCHAUER J J, NOLTE C G, et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 173-182.
- [32] ROGGE W F, HILDEMANN L M, MAZUREK M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations [J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25: 1112-1125.
- [33] ROBINSON A L, SUBRAMANIAN R, DONAHUE N M, et al. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. food cooking emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 7820-7827.
- [34] SIMONEIT B R T, MAZUREK M A. Organic matter of the troposphere- II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states [J]. Atmospheric Environment, 1982, 16: 2139-2159.
- [35] OROS D R, SIMONEIT B R T. Identification of molecular tracers in organic aerosols from temperate climate vegetation subjected to biomass burning [J]. Aerosol Science and Technology, 1999, 31: 433-445.
- [36] SURRATT J D, MURPHY S M, KROLL J H, et al. Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110: 9665-9690.
- [37] OROS D R, SIMONEIT B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter [J]. Fuel, 2000, 79: 515-536.
- [38] SIMONEIT B R T, BI X, OROS D R, et al. Phenols and Hydroxy-PAHs (Arylphenols) as tracers for coal smoke particulate matter: Source tests and ambient aerosol assessments [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 7294-7302.
- [39] ROGGE W F, HILDEMANN L M, MAZUREK M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 9. pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 13-22.
- [40] LI J, PÓSFAI M, HOBBS P V, et al. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa:2, Compositions and aging of inorganic particles [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 108 (D13): 8484.
- [41] ROGGE W F, HILDEMANN L M, MAZUREK M A, et al. Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27: 636-651.
- [42] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1-C-32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 1169-1180.
- [43] RIDDLE S G, JAKOBER C A, ROBERT M A, et al. Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 8658-8668.
- [44] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C-1-C-27 organic compounds from cooking with seed oils [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 567-575.
- [45] KIM Y P, SEINFELD J H. Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺, and Mg²⁺ [J]. Aerosol Science and Technology, 1995, 22: 93-110.
- [46] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33: 241-265.
- [47] SIMONEIT B R T, ELIAS V O, KOBAYASHI M, et al. Sugars-dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 5939-5949.
- [48] GABRIEL R, VON GLASOW R, SANDER R, et al. Bromide content of sea-salt aerosol particles collected over the Indian Ocean during

INDOEX 1999 [J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(D19): 8032.

- [49] KEENE W C, PSZENNY A A P, GALLOWAY J N, et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91: 6647-6658.
- [50] PYE H O T, LIAO H, WU S, et al. Effect of changes in climate and emissions on future sulfate-nitrate-ammonium aerosol levels in the United States [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, 114(D1): 1-18.
- [51] WANG G, ZHANG R, GOMEZ M E, et al. Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113: 13630.
- [52] KLEINDIENST T E, EDNEY E O, LEWANDOWSKI M, et al. Secondary organic carbon and aerosol yields from the irradiations of isoprene and α-pinene in the presence of NO_x and SO₂[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(12): 3807-3812.
- [53] XIE M J, HANNIGAN M P, DUTTON S J, et al. Positive matrix factorization of PM_{2.5}: Comparison and implications of using different speciation data sets [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46: 11962-11970.
- [54] WANG Y G, HOPKE P K, XIA X Y, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers [J]. Atmospheric Environment, 2012, 55: 525-532.
- [55] WANG Q Q, HUANG X H H, TAM F C V, et al. Source apportionment of fine particulate matter in Macao, China with and without organic tracers: A comparative study using positive matrix factorization [J]. Atmospheric Environment, 2019, 198: 183-193.
- [56] WANG Q, HE X, HUANG X H H, GRIFFITH S M, et al. Impact of secondary organic aerosol tracers on tracer-based source apportionment of organic carbon and PM_{2.5}: a case study in the Pearl River Delta, China [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2017, 1: 562-571.
- [57] PANKOW J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(2): 185-188.
- [58] PANKOW J F. An absorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(2): 189-193.
- [59] XIE M J, HANNIGAN M P, BARSANTI K C. Gas/particle partitioning of n-alkanes, PAHs and oxygenated PAHs in urban Denver [J]. Atmospheric Environment, 2014, 95: 355-362.
- [60] XIE M, BARSANTI K C, HANNIGAN M P, et al. Positive matrix factorization of PM_{2.5}- eliminating the effects of gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 7381-7393.
- [61] XIE M J, 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 [J]. Atmospheric Environment, 2013, 65: 11-20.
- [62] XIE M J, HANNIGAN M P, BARSANTI K C. Impact of gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds on source apportionment with positive matrix factorization [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 9053-9060.
- [63] XIE M J, HANNIGAN M P, BARSANTI K C. Gas/particle partitioning of 2-methyltetrols and levoglucosan at an urban site in Denver [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 2835-2842.
- [64] GAO B, WANG X M, ZHAO X Y, et al. Source apportionment of atmospheric PAHs and their toxicity using PMF: Impact of gas/particle partitioning [J]. Atmospheric Environment, 2015, 103: 114-120.
- [65] WANG Q Q, FENG Y M, HUANG X H H, et al. Nonpolar organic compounds as PM_{2.5} source tracers: Investigation of their sources and degradation in the Pearl River Delta, China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016, 121(19): 11862-11879.
- [66] DALL'OSTO M, QUEROL X, AMATO F, et al. Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS-diurnal variations and PMF receptor modeling [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 4375-4392.
- [67] 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 [J]. Science of the Total Environment, 2016, 542: 162-171.
- [68] PENG X, SHI G L, GAO J, et al. Characteristics and sensitivity analysis of multiple- time -resolved source patterns of PM_{2.5} with real time data using Multilinear Engine 2 [J]. Atmospheric Environment, 2016, 139: 113-121.
- [69] WANG Q Q, QIAO L P, ZHOU M, et al. Source apportionment of PM_{2.5} using hourly measurements of elemental tracers and major constituents in an urban environment: Investigation of time-resolution influence [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, 123: 5284-5300.
- [70] LUCARELLI F, BARRERA V, BECAGLI S, et al. Combined use of daily and hourly data sets for the source apportionment of particulate matter near a waste incinerator plant [J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 802-811.
- [71] YU Y Y, HE S Y, WU X L, et al.PM_{2.5} elements at an urban site in Yangtze River Delta, China: High time-resolved measurement and the application in source apportionment [J]. Environmental Pollution, 2019, 253: 1089-1099.
- [72] WANG Q Q, QIAO L P, ZHOU M, et al. Source apportionment of PM_{2.5} using hourly measurements of elemental tracers and major constituents in an urban environment: Investigation of time-resolution influence [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, 123: 5284-5300.
- [73] XIE M J, MLADENOV N, WILLIAMS M W, et al. Water soluble organic aerosols in the Colorado Rocky Mountains, USA: Composition, sources and optical properties [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 39339.