

典型物流城市 2016 年冬季 2 次污染过程 PM_{2.5} 污染特征及来源解析

赵雪艳¹, 杨文¹, 王静¹, 刘盈盈¹, 白雯宇¹, 徐艳萍^{2*}, 王歆华^{1*}, 白志鹏¹

(1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 临沂市环境监测站, 临沂 276000)

摘要: 为研究典型物流城市临沂市冬季重污染天气过程中 PM_{2.5} 化学组分特征, 探讨污染成因, 于 2016 年 12 月~2017 年 1 月在 6 个采样点连续采集 28 d 的 PM_{2.5} 样品, 并对其离子、元素、碳组分进行分析. 采样期间 PM_{2.5} 质量浓度均值(145.2 ± 87.8) μg·m⁻³, 日均值超标率为 82%; 2 次污染过程中 PM_{2.5} 均值浓度分别为(187.3 ± 79.8) μg·m⁻³ 和(205.3 ± 92.0) μg·m⁻³, 为《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 年均二级标准的 5.4 和 5.9 倍. 化学组分质量重构结果显示二次无机离子(SNA) 是冬季 PM_{2.5} 的主要组分(所占质量分数为 51.2%), 其次为有机物 OM(23.8%), 再次为矿物尘 MIN(12.7%). 结合污染过程中化学组分的变化趋势和累积速率发现, 第 1 个污染过程中 SNA 和 OM 是引起 PM_{2.5} 浓度增加的原因之一, 第 2 个污染过程中 SNA 是导致污染的主因, 硫酸化率(SOR)、氮氧化率(NOR) 和 OC/EC 比值的日均变化趋势进一步验证了该结论. PMF 源解析结果表明, 临沂市冬季大气 PM_{2.5} 的首要源类为二次颗粒物和生物质燃烧混合源(分担率 50.0%), 其次为燃煤源(16.8%)、机动车(12.9%) 和城市扬尘(10.0%), 再次为工业源(5.3%) 和土壤尘(5.0%). 2 次污染过程中二次颗粒物的贡献较之冬季平均有明显增加, 说明不利气象条件下二次颗粒物的生成、累积是导致重污染期形成的主因.

关键词: 重污染; PM_{2.5}; 二次颗粒物; 正矩阵因子分解法(PMF); 物流城市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1052-10 DOI: 10.13227/j.hjcx.201806191

Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM_{2.5} During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City

ZHAO Xue-yan¹, YANG Wen¹, WANG Jing¹, LIU Ying-ying¹, BAI Wen-yu¹, XU Yan-ping^{2*}, WANG Xin-hua^{1*}, BAI Zhi-peng¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Linyi Environmental Monitoring Station, Linyi 276000, China)

Abstract: To characterize the chemical composition of PM_{2.5} and the formation of pollution during a heavy pollution episode in the winter in a typical logistics city, PM_{2.5} samples were collected from December 2016 to January 2017 at six sampling sites, and the water-soluble ions, elements, and carbon components were determined. The results showed that the average concentration of PM_{2.5} was (145.2 ± 87.8) μg·m⁻³ during the whole sampling period, of which 82% of daily average concentrations were above class II of the national standards. The average concentrations of PM_{2.5} during the two heavy pollution episodes were (187.3 ± 79.8) and (205.3 ± 92.0) μg·m⁻³, which were 5.4 and 5.9 times, respectively, as high as class II of the national standard. The results of the chemical composition of the PM_{2.5} showed that secondary water-soluble inorganic ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺) were the main components of PM_{2.5} in winter (51.2% of PM_{2.5} mass concentration), followed by organic matter (OM, 23.8%), and mineral dust (12.7%). Combined with the change trend and accumulation rate of chemical components during the pollution episode, we discovered that the increasing of SNA and OM led to PM_{2.5} pollution in the first episode, while the growth of SNA caused the second pollution episode. This was further verified by the synchronous change of SOR, NOR, and the OC/EC ratio. PMF analysis indicated that mixed sources of secondary particulate matter and biomass combustion (50.0%), coal combustion (16.8%), vehicles (12.9%), fugitive dust (10.0%), industry (5.3%) and soil dust (5.0%), were the main sources of PM_{2.5} of Linyi city in the winter. Compared with the average concentration over the whole sampling period, the contribution of secondary particles during the two pollution episodes was significantly increased. This indicates that the formation and accumulation of secondary particulate matter under static and humid meteorological conditions were the main influencing factors during the heavy pollution episodes.

Key words: heavy pollution episode; PM_{2.5}; secondary particulate matter; positive matrix factorization (PMF); logistics city

近年来我国重污染天气频发^[1], 特别是在秋冬季. PM_{2.5} 会对人体健康造成严重危害^[2], 已引起公众的广泛关注. 目前, 国内外对大气重污染的成因、机理及来源开展了较多的研究, 大气重污染的成因主要分外因和内因两个因素, 外因主要指稳定的大气层结、静风、高湿以及异常的气象条件(如 2013 年超级厄尔尼诺现象) 等不利的气象条件^[3-4],

内因则是指污染源排放的 SO₂、NO_x 等一次前体物向二次颗粒物的快速转化^[5-6]. 京津冀区域已开展

收稿日期: 2018-06-22; 修订日期: 2018-09-06

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201309010, 201409014); 国家科技支撑计划项目(2013BAK12B08)

作者简介: 赵雪艳(1988~), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为大气颗粒物来源解析, E-mail: zhaoxy@crates.org.cn

* 通信作者, E-mail: ypxu2000@163.com; wangxh@crates.org.cn

了较多针对大气污染过程的研究, Wang 等^[7]的研究发现 2013 年冬北京重污染过程主要是排放的一次污染物在稳定、高湿的气象条件下积累并快速转化为二次颗粒物所致. 天津 2014 年冬季一次典型的重污染过程成因分析发现颗粒物浓度快速增高与水溶性无机离子, 特别是二次离子浓度激增密切相关^[8]. 贾佳等^[9]探讨了京津冀区域 2014~2016 年间 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征, 发现重污染期间 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 质量浓度明显增加, 是导致冬季 PM_{2.5} 浓度迅速上升的主要原因之一, 高韩钰等^[10]针对北京南郊水溶性离子的污染特征研究也得到了同样的结论.

临沂市位于山东省东南部, 是国内典型的物流城市, 2016 年临沂市机动车保有量高达 247 万辆, 其中, 载货汽车 51 万辆, 居山东省首位^[11]. 2016 年临沂市 PM_{2.5} 年均浓度 67 μg·m⁻³, 超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 二级标准 0.9 倍, 污染严重. 临沂市重污染天气集中在冬季. 山东省济南市^[12,13]、菏泽市^[14]等地已开展了针对重污染过程的相关研究, 但是临沂市有关大气重污染过程的研究仍然空白, 亟需针对性地探索临沂大气重污染过程中 PM_{2.5} 的污染特征、形成机制和来源, 以便更好地完善大气污染控制措施. 本研究应用手工法采集了 2016 年临沂冬季的 PM_{2.5} 样品, 并对其化学成分进行分析, 通过捕捉到的 2 个污染过程中 PM_{2.5} 及其化学组分的变化特征, 并使用 PMF 模型解析出 PM_{2.5} 的来源, 分析冬季重污染的成因, 以为临沂市 PM_{2.5} 污染防治提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样方法

综合考虑功能区分布、区域主导风向和人口密集程度, 结合现有监测点位, 在临沂大学、兰山区政府、河东区政府、高新区翠湖嘉园、汤庄办事处、经济技术开发区 6 个点位布设采样点, 采样点周围无高大建筑物, 无明显的局地污染源. 于 2016 年 12 月 11 日~2017 年 1 月 9 日连续 28 d 进行 PM_{2.5} 样品采集, 采样时长为 23 h(每天 10:00~翌日 09:00). 采样仪器为 ACAD-1111 颗粒物采样器(青岛恒远公司), 采样流量为 16.7 L·min⁻¹. 每个采样点同时使用石英纤维滤膜和 Teflon 滤膜(美国 Whatman 公司, $\Phi=47$ mm) 采集 PM_{2.5} 样品用于后续不同化学组分分析. 采样前后滤膜使用 AWS-1 型百万分之一自动称重天平系统(德国康姆德润达) 恒温恒湿(温度(20±1) °C, 湿度 50%±5%) 平衡 24 h 后进行称量. 样品采集后, 每个样品用滤膜

盒独立包装, 密封保存.

1.2 分析方法

取 1/4 石英滤膜, 使用离子色谱法^[15] 分析其中的 Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等 9 种水溶性离子, 所用仪器为 DIONEX ICS-1100 型离子色谱(美国 Thermo 公司); 取 1/4 石英滤膜使用热光反射法^[15] 分析 OC、EC 组分, 所用仪器为 DRI Model 2001 A(美国沙漠所); Teflon 滤膜用于 Li、Be、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Y、Zr、Mo、Cd、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、W、Tl、Pb、Bi、Th、U 等 39 种元素组分分析, 方法为 ICP-MS 和 ICP-OES^[15], 所用仪器为 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司) 和电感耦合等离子光谱仪(美国 Agilent 公司). 每批样品均采取空白样品、质控样品、加标样品、平行测试等质量控制和质量保证措施.

1.3 PMF 模型介绍

正矩阵因子分解法^[16-18] (positive matrix factorization, PMF) 是美国 EPA 推荐的源解析方法, 在国内外得到广泛地应用. PMF 是一个多元受体模型, 基于加权最小平方的方法估计源成分谱及其贡献. 本文采用美国 EPA PMF 5.0 软件对临沂市冬季大气 PM_{2.5} 的来源进行定量解析.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 浓度水平与气态污染物及气象条件的关系

采样期间共获得有效样品 98 个, 图 1(a) 中为临沂市 2016 年 12 月 11 日~2017 年 1 月 9 日期间 6 个站点 PM_{2.5} 日均浓度, 可以看出临沂 6 站点 PM_{2.5} 质量浓度变化趋势基本一致, 呈现区域性污染特征. 采样期间, PM_{2.5} 日均浓度范围在 30.8~401.7 μg·m⁻³, 全市平均值为 (145.2±87.8) μg·m⁻³, 采样 28 d 中有 23 d 全市 PM_{2.5} 质量浓度均值超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 日均浓度二级标准(75 μg·m⁻³), 可以看出, 临沂市冬季 PM_{2.5} 污染严重, 可能一方面与临沂冬季取暖供暖锅炉运行污染物排放量增加有关, 另一方面与冬季不利气象条件有关. 采样期间临沂全市气态污染物 SO₂、NO₂、CO 的日均浓度变化趋势与 PM_{2.5} 大体一致[图 1(b)], 采样期间, SO₂、NO₂、CO 平均浓度分别为 (35.2±13.1) μg·m⁻³、(61.5±20.9) μg·m⁻³ 和 (1.9±0.8) mg·m⁻³, 其中 NO₂ 浓度高出《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中 NO₂ 年均二级标准(40 μg·m⁻³) 限值 0.5 倍. 近年来随着能

源结构调整和脱硫设施的安装 SO_2 浓度有大幅下降, NO_2 仍然超标主要与临沂市物流城市这一特点有关, 临沂市机动车保有量日益增多, 2016 年柴油

车保有量位居山东省第一位, 临沂市 2016 年环境统计数据显示临沂市 NO_x 排放量中有 44.9% 来自于机动车尾气的贡献。

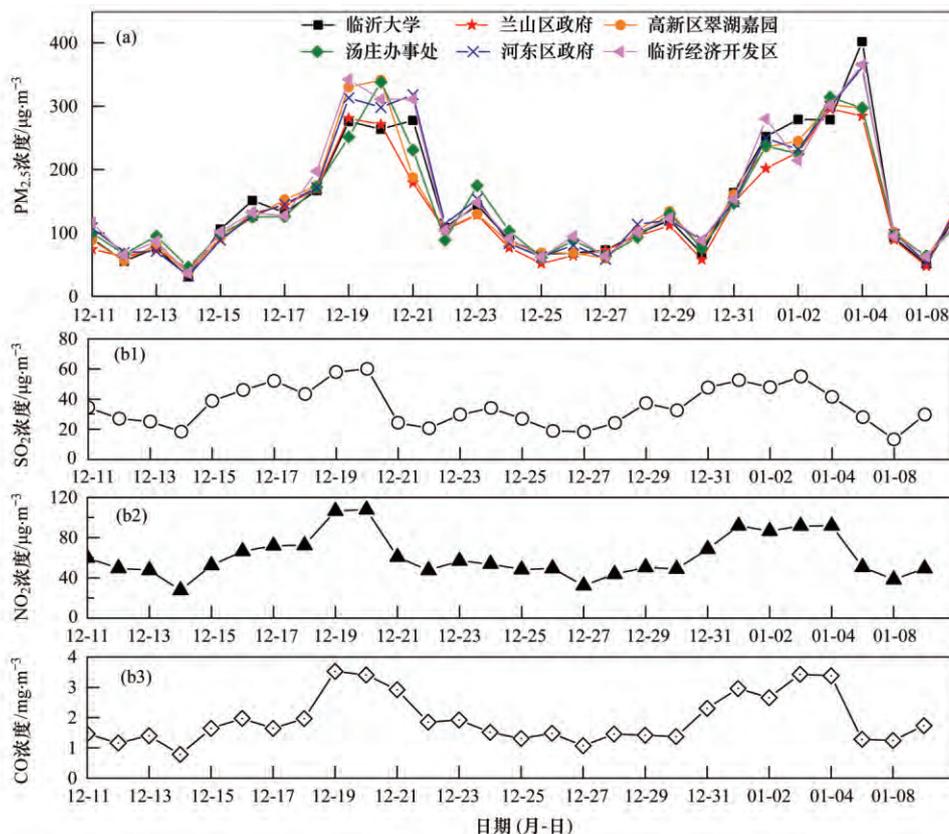


图 1 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 及气态前体物浓度的时间序列

Fig. 1 Time series of $\text{PM}_{2.5}$ and pollutants concentrations during sampling periods

从 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度时间变化趋势来看, 采样期间临沂市 $\text{PM}_{2.5}$ 分别在 2016 年 12 月 15 ~ 22 日和 2016 年 12 月 30 日 ~ 2017 年 1 月 7 日期间出现 2 个明显的污染过程, 本次污染过程中, SO_2 、 NO_2 和 CO 与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的变化趋势基本一致. 使用 Pearson 双侧相关性分析法发现 SO_2 、 NO_2 、CO 浓度均与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度显著相关 (R 依次为 0.739、0.914、0.978), 说明它们具有共同的来源, SO_2 、 NO_2 和 CO 主要来自燃煤、移动源、工业排放, 说明冬季临沂市 $\text{PM}_{2.5}$ 主要受到燃煤源、移动源和工业源排放的影响. 第 1 个污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值为 $(187.3 \pm 79.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各站点最大值出现在 12 月 19 日或 20 日或 21 日 $(277.3 \sim 342.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$; 第 2 个污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值为 $(205.3 \pm 92.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值出现在 1 月 3 日或 4 日 $(296.0 \sim 401.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$.

采样期间日均风速在 $0.8 \sim 2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 风速较小; 风向在 $120^\circ \sim 240^\circ$ 之间变化, 无主导风向, 扩散条件较差 (图 2). 第一个污染过程期间 12 月 17 ~ 19 日风速逐渐减小, 12 月 19 日风速降至最

低, 随后逐日上升; 第二个污染过程期间 12 月 30 日 ~ 1 月 3 日风速逐日降低, 随后上升. 采样期间风速较小, 空气水平扩散能力较差^[19], 随风速的减小, 颗粒物浓度在逐渐上升. 此外, 采样期间日均气温较低 ($1 \sim 7^\circ\text{C}$), 相对湿度较高 ($50\% \sim 93\%$) (图 2), Cheng 等^[20]的研究表明, 湿度较高时利于二次颗粒物的形成. 污染过程期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与气象数据相关性分析显示, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与风速及气温显著性相关 (Pearson 双侧相关性分析法, R 分别为 0.679、0.707), 与相对湿度相关性较差. 结合气象条件分析临沂市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染主要可能是低温供暖锅炉运行, 一次污染物排放量剧增, 加上不利气象条件 (低风速) 造成的污染累积所致.

2.2 冬季及重污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 质量重构结果分析

质量重构可以对不同组分分析方法的结果进行一致性检验和评估, 同时也可以根据不同成分化合物的占比来定性判断大气颗粒物的来源. 表 1 中给出了冬季采样期间临沂市 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组分质量重构结果. 其中矿物尘 (MIN) 为地壳元素氧化物质量浓度之和^[21], $\text{MIN} = 1.89\text{Al} + 2.14\text{Si} + 1.21\text{K} +$

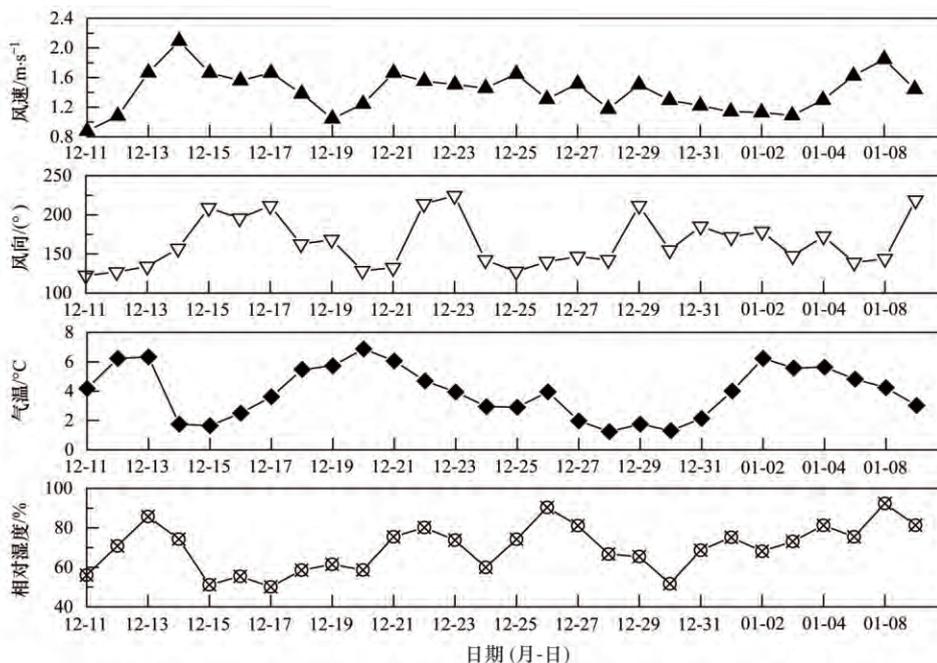


图2 采样期间气象条件

Fig. 2 Time series of meteorological conditions during sampling periods

1. 4Ca + 1. 66Mg + 1. 7Ti + 1. 43Fe; 微量元素 (TE) 为除地壳元素和海盐元素以外的其他微量元素质量浓度之和; 有机物 (OM) 由 OC 乘以一个系数转化

而来, 本文取 $OM = 1.6OC^{[22]}$; EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为直接分析测量而来; 其他则为 F^- 、 Cl^- 、结晶水、其他未检测组分及测量误差^[23].

表1 临沂市冬季 PM_{2.5} 化学组分质量重构Table 1 Chemical mass closure of PM_{2.5} in the winter for Linyi City

项目	MIN	TE	OM	EC	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	其他
质量浓度/ $\mu g \cdot m^{-3}$	16.4 ± 8.1	0.6 ± 0.3	33.7 ± 20.6	9.3 ± 4.9	24.4 ± 15.3	32.6 ± 24.0	20.0 ± 11.3	8.2 ± 10.3
所占质量分数/%	12.7 ± 4.5	0.5 ± 0.2	23.8 ± 5.3	6.7 ± 1.2	16.7 ± 3.5	20.5 ± 4.9	14.0 ± 1.9	5.2 ± 5.2

从表1中可以看出, 临沂市冬季 PM_{2.5} 的主要组分为二次无机离子 (SNA), $SNA (SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+)$ 质量浓度为 $77.0 \mu g \cdot m^{-3}$, 占 PM_{2.5} 的质量分数为 51.2%, 其中 NO_3^- 的浓度高于 SO_4^{2-} , 这一现象与日益增加的机动车保有量及近年来节能减排措施的大力实施有关, 与苏州市^[24]、长三角^[25] 的水溶性离子的分布规律相同; 此外, OM 所占的质量分数也较高 (23.8%), 再次为 MIN (12.7%) 和 EC (6.7%)。从化学组成来看临沂市冬季大气二次污染严重, SNA 主要由其前体物 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 转化而来, 其中, SO_2 主要来自燃煤和工业排放, NO_x 主要来自机动车和工业排放, OM 主要来自化石燃料燃烧的直接排放以及 VOCs 等前体物的二次转化, 因此定性判断临沂市冬季 PM_{2.5} 主要来自燃煤、机动车尾气和工业排放。

从采样期间 PM_{2.5} 化学组分的时间序列图 (图3) 可以看出, PM_{2.5} 与各化学组分浓度变化趋势基本一致, 随着污染逐渐加重, PM_{2.5} 中各化学组分质量浓度均有不同程度地增加, 但在不同的污染水平

下, 化学组分的质量分数存在差异 (图4)。在第1个污染过程 (2016年12月15~22日) 中, OM 是浓度最高的组分, 最高浓度出现在12月19日, 高达 $95.8 \mu g \cdot m^{-3}$, 是冬季平均浓度的 2.8 倍, OM 占 PM_{2.5} 的质量分数也呈现先增加后下降的趋势, 在12月19日最高 (32.1%); NO_3^- 浓度也是呈现先上升后下降的趋势, 于12月20日达到峰值 ($84.3 \mu g \cdot m^{-3}$), 为冬季平均浓度的 2.6 倍, NO_3^- 所占质量分数由12月15日的 16.8% 上升至12月16日的 27.1%, 12月19日明显下降 (17.1%), 12月20日又迅速上升 (27.8%); SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的浓度均呈先上升后下降的趋势, SO_4^{2-} 浓度在12月21日达到峰值 ($54.0 \mu g \cdot m^{-3}$), NH_4^+ 于12月20日达到峰值 ($42.5 \mu g \cdot m^{-3}$), 分别为冬季平均浓度的 2.2 倍和 2.1 倍, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的质量分数在12月19~22日期间呈逐渐增加的趋势, 在12月22日占比最高, 分别为 21.0% 和 18.0%; MIN 的浓度于12月21日达到峰值 ($31.7 \mu g \cdot m^{-3}$), 其质量分数呈先减小后上升的趋势。OM 与 SNA 质量浓度和质量分数

增加出现在 $PM_{2.5}$ 浓度峰值期间,说明 OM 与 SNA 浓度的剧增是造成本次污染过程的主要原因之一. 定义累积速率为相邻两天的质量浓度比,结合累积速率(表 2)来看, $PM_{2.5}$ 浓度快速增加的采样日(12月14~15日和12月18~19日) OM、EC 的累积速率较大,均明显超过 $PM_{2.5}$ 的累积速率,说明 $PM_{2.5}$ 浓度快速增长主要是化石燃料燃烧及有机物二次转化所致; $PM_{2.5}$ 浓度累积阶段(12月15~16日、12月19~20日)二次无机离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 累积速率较快且均超过 $PM_{2.5}$ 的累积速率,说明 $PM_{2.5}$ 浓度累积阶段主要是二次无机离子的转化生成所致. 此外,可以看出12月14~15日,OM、EC 以及 SNA 的浓度累积速率明显超过其他采样日,结合气象条件来看,12月15日风速小于12月14日,12月15日 OM、EC 以及 SNA 浓度的迅速上升一方面与污染物累积有关,一方面与前体物的二次转化有关.

在第2个污染过程(2016年12月30日~2017年1月7日)中,各化学组分质量浓度均呈先升高

后下降的趋势(图3). 其中, NO_3^- 的浓度最高,于1月4日达到峰值($81.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),是冬季平均浓度的2.5倍; OM 最高浓度出现在1月3日($66.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、MIN 均在1月4日出现浓度峰值,分别为 56.9 、 43.0 和 $37.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. NO_3^- 占 $PM_{2.5}$ 的质量分数呈先上升后下降的趋势,在1月2日的质量分数最高(27.2%); SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 质量分数变化趋势与 NO_3^- 相同,均在1月3日最高,分别为 18.8% 和 14.2% ; OM、MIN 的质量分数在12月30日最高,分别为 26.8% 和 16.9% ,随后呈先下降后上升的趋势. 从累积速率来看, $PM_{2.5}$ 浓度迅速增加期间(12月31日~1月2日), NO_3^- 的累积速率均超过 $PM_{2.5}$,此外, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的累积速率也较高,说明此次污染过程主要是由 SNA 浓度迅速增加导致的;此外,可以看出12月30~31日,SNA 的累积速率明显高于其他采样日,12月31日较之12月30日,日均风速水平相当,湿度有明显上升(52% 上升到 69%),分析该采样日 SNA 累积速率上升可能是相对湿度增加所致.

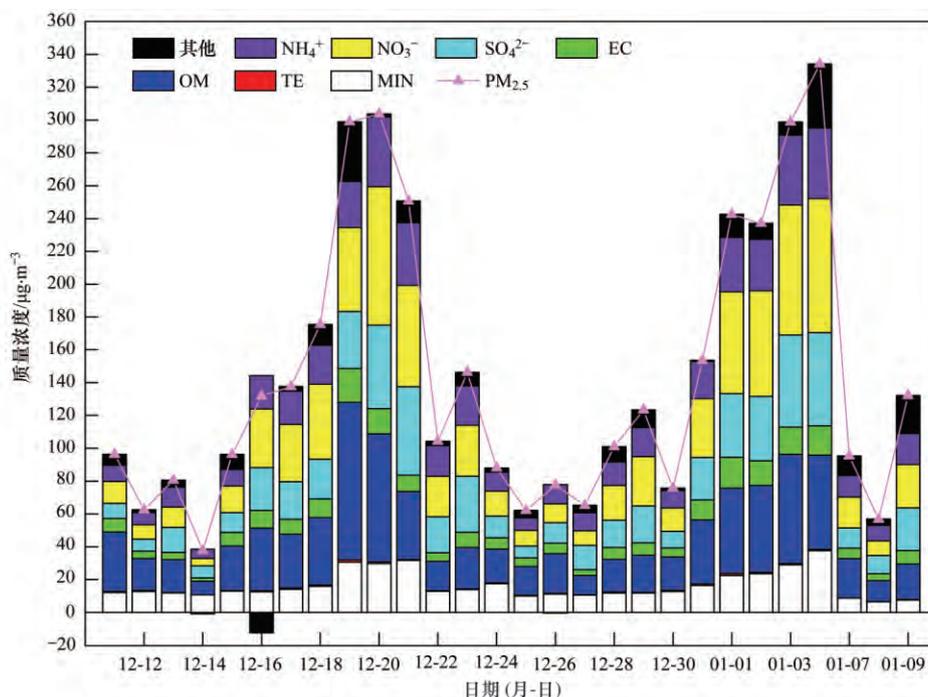


图3 采样期间 $PM_{2.5}$ 化学组分质量浓度时间序列

Fig. 3 Time series of the mass concentration of chemical components of $PM_{2.5}$ during the sampling periods

2.3 重污染期间 SOR、NOR 及 OC/EC 变化趋势分析

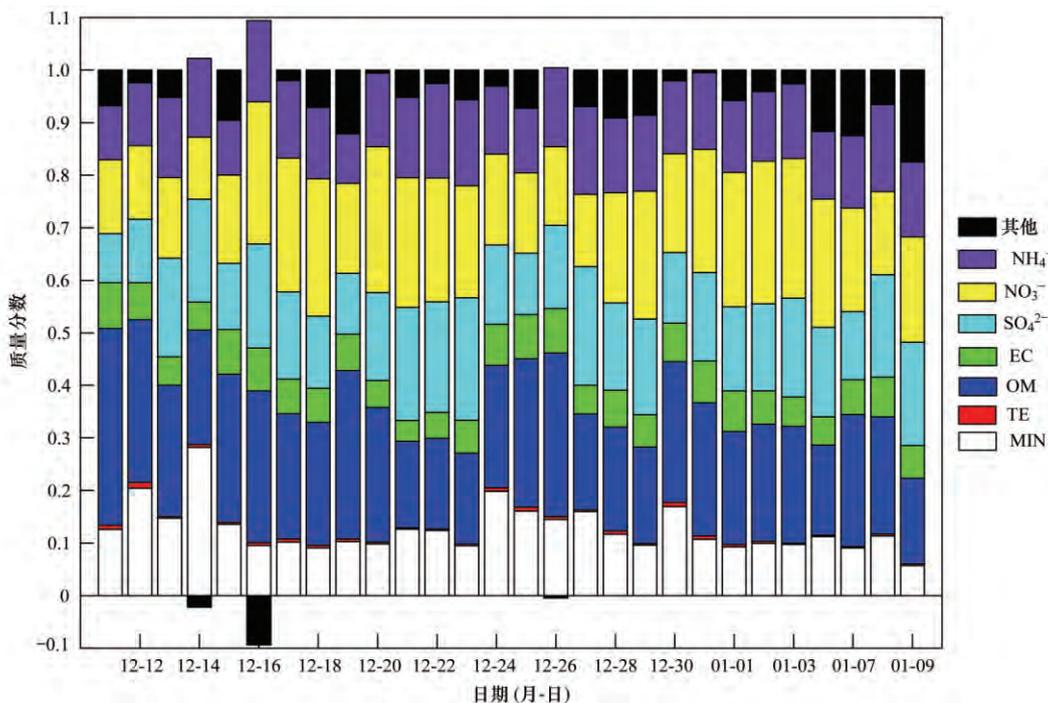
2个污染过程中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 质量浓度峰值均是冬季平均浓度的2倍以上,SNA 是导致2次污染过程的主要原因之一,其中 SO_4^{2-} 主要来自燃煤排放的 SO_2 经均相或非均相反应的氧化过程,如 SO_2 与 $\cdot OH$ 发生的均相反应, SO_2 与 H_2O 或 O_3

发生的非均相反应^[26-27]; NO_2 则主要来自机动车尾气排放,可通过均相和非均相反应形成 NO_3^- ^[28]. 硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)可用来指示大气二次转化的程度^[29]:

$$SOR = c(SO_4^{2-}) / [c(SO_4^{2-}) + c(SO_2)]$$

$$NOR = c(NO_3^-) / [c(NO_3^-) + c(NO_2)]$$

式中, $c(SO_4^{2-})$ 、 $c(SO_2)$ 、 $c(NO_3^-)$ 、 $c(NO_2)$ 分别表

图 4 采样期间 PM_{2.5} 化学组分质量分数时间序列Fig. 4 Time series of the mass percentage of chemical components of PM_{2.5} during the sampling periods表 2 冬季 2 个污染过程 PM_{2.5} 中化学组分的累积速率Table 2 Accumulation rate of chemical components of PM_{2.5} during the two episodes

日期(月-日)	PM _{2.5}	MIN	TE	OM	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
12-14 ~ 12-15	2.6	1.2	1.7	3.2	4.0	1.6	3.6	2.4
12-15 ~ 12-16	1.4	1.0	2.2	1.4	1.3	1.9	1.7	1.8
12-16 ~ 12-17	1.0	1.1	1.1	0.9	0.8	0.9	1.2	1.0
12-17 ~ 12-18	1.3	1.2	1.1	1.3	1.3	1.2	1.5	1.3
12-18 ~ 12-19	1.7	2.0	1.8	2.4	1.9	1.5	1.1	1.2
12-19 ~ 12-20	1.0	1.0	0.7	0.8	0.7	1.4	1.5	1.5
12-20 ~ 12-21	0.8	1.1	0.6	0.5	0.7	1.1	0.8	0.9
12-21 ~ 12-22	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5
12-29 ~ 12-30	0.6	1.1	1.6	0.9	0.7	0.5	0.5	0.6
12-30 ~ 12-31	2.0	1.2	1.6	1.9	2.2	2.5	2.5	2.1
12-31 ~ 01-01	1.6	1.4	1.1	1.4	1.5	1.5	1.7	1.5
01-01 ~ 01-02	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	1.1	0.9
01-02 ~ 01-03	1.3	1.3	0.8	1.3	1.1	1.4	1.2	1.4
01-03 ~ 01-04	1.1	1.2	1.2	0.8	1.1	1.0	1.0	1.0
01-04 ~ 01-07	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3

示 SO₄²⁻、SO₂、NO₃⁻、NO₂ 的量浓度. SOR 和 NOR 越高,表示气态污染物的氧化程度越高,气-粒转化程度越高.此外,第 1 个污染过程中 OM 也是导致 PM_{2.5} 浓度剧增的原因之一,OC/EC 比值可以用于示踪碳质气溶胶排放源及二次有机碳(SOC)的形成^[30],当 OC/EC 值大于 2 时一般认为存在 SOC 生成^[31].图 5 中给出了采样期间 SOR、NOR 和 OC/EC 比值的时间序列,从图中可以看出 SOR 和 NOR 随时间变化趋势与 PM_{2.5} 基本一致,第一个污染过程中,SOR 和 NOR 均在 12 月 21 日最大,第二个污染过程中,SOR 和 NOR 均在 1 月 4 日最高,进一步

验证了二次无机粒子转化是 2 次污染过程形成的主要来源之一.2 个污染过程中临沂市空气相对湿度较大(61%和 71%)利于 SO₂ 液相反应形成 SO₄²⁻,同时较低的气温也有利于 NH₄NO₃ 颗粒的积累,低风速抑制了大气污染物的扩散,造成持续性的污染累积.

此外,第 1 个污染过程中,OC/EC 值均 > 2,与 PM_{2.5} 浓度变化趋势基本一致,在 12 月 20 日达到峰值,说明第 1 个污染过程可能存在二次有机碳的转化;第 2 个污染过程中 OC/EC 值小于第 1 个污染过程,且部分采样日 OC/EC 值 < 2. OC 与 EC 的相

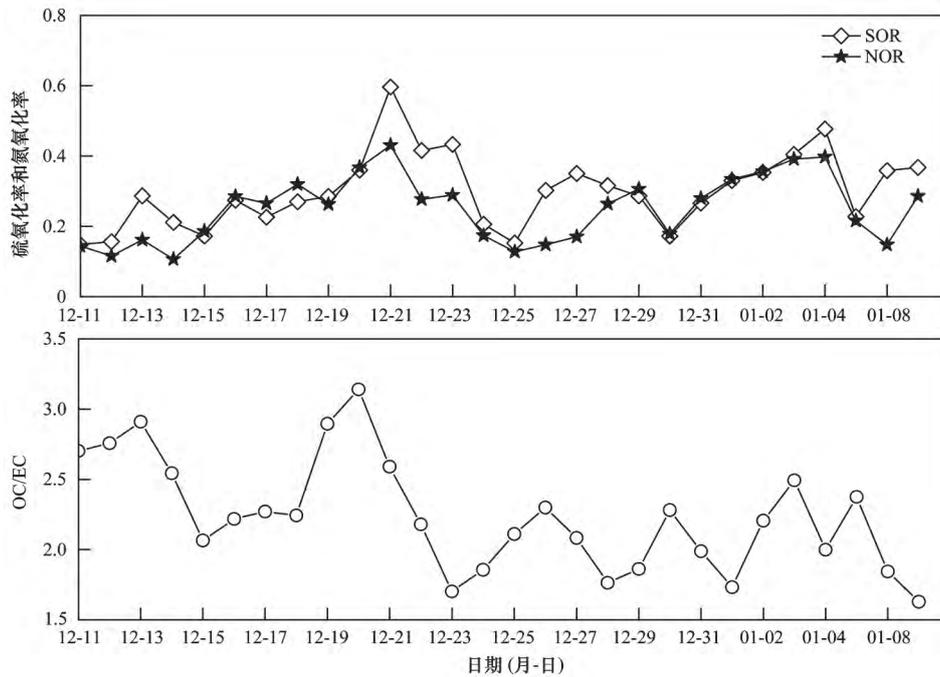


图5 采样期间 SOR、NOR 和 OC/EC 比值的时间序列

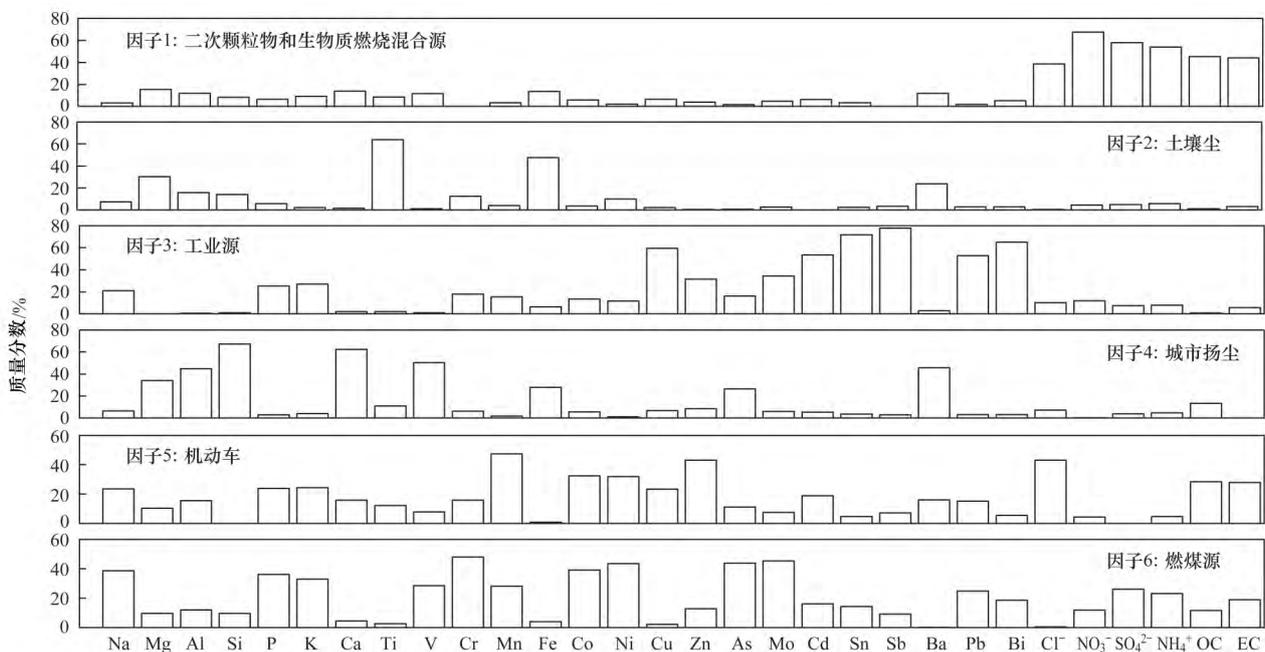
Fig. 5 Time series of SOR, NOR and OC/EC ratio during the sampling periods

相关性分析可以用来判别二者来源的一致性^[32], 第 1 个污染过程中 OC、EC 的相关性较差(相关系数为 0.449), 说明 OC 和 EC 拥有不同的来源, 进一步验证了第 1 个污染过程中存在 SOC 生成^[33]; 第 2 个污染过程中 OC、EC 的相关性虽然好于第 1 个污染过程, 但其相关性系数仍然较低(0.542), 说明第 2 个污染过程中也存在 SOC 生成。

2.4 冬季及重污染过程中 PM_{2.5} 的来源解析

将在临沂 6 个站点获得的共 98 个有效样品的

PM_{2.5} 及化学组分质量浓度数据纳入 EPA PMF 5.0 模型进行计算, 考虑到一些微量元素(如 Li、Be、Sc、Rb、Sr、Y、Zr、Cs、La、Ce、Sm、W、Tl、Th、U 等)质量浓度过小, 在计算时将其信噪比(S/N)设置为 bad, 以降低模型的不确定度。选择 5~8 个因子数进行多次优化计算, 最终根据实测值和拟合值的相关系数以及 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ 值选择 6 个因子的结果作为最终结果, PM_{2.5} 拟合值与实测值相关性系数达到了 0.958, 图 6 中给出了 PMF 解析结果的因子谱图。

图6 临沂市冬季 PM_{2.5} 因子谱图Fig. 6 Source profiles of PM_{2.5} in winter in Linyi City resolved by PMF

因子 1 中 NO_3^- (67.7%)、 SO_4^{2-} (57.8%)、 NH_4^+ (54.0%)、OC (45.3%)、EC (44.0%)、 Cl^- (38.6%) 的质量分数较高, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要来自二次颗粒物, OC 可能来自化石燃料的燃烧或者前体物的二次转化, EC 则为化石燃料的不完全燃烧产物, Cl^- 可能来自生物质燃烧, 因此判断该因子为二次颗粒物和生物质燃烧的混合源; 因子 2 中 Ti (63.8%)、Fe (47.6%)、Mg (30.3%)、Al (15.7%) 和 Si (14.0%) 质量分数较高, Ti、Fe、Mg、Al、Si 为地壳元素, 主要来自土壤尘的贡献^[34], 判断该因子为土壤尘; 因子 3 中 Sb (77.7%)、Sn (71.8%)、Bi (65.0%)、Cu (59.5%)、Cd (53.4%) 质量分数较高, 其中 Sb 可能来自燃煤排放, Sn 来自交通排放, Bi 主要源于玻璃、陶瓷和橡胶等工业生产^[15], Cd 来源较为广泛, 包括燃煤、石油燃烧、工业废气、垃圾焚烧和机动车^[35], 综合判断因子 3 为工业源; 因子 4 中 Si (67.2%)、Ca (62.3%)、Al (44.7%) 的质量分数较高, Si 主要来自土壤、城市扬尘, Ca 主要来自建筑扬尘, 判断该因子为城市扬尘^[36]; 因子 5 中的主要组分为 Mn (47.4%)、Zn (43.1%)、OC (28.3%)、EC (27.9%), Mn、Zn 可能来自刹车片磨损^[37], OC、EC 则主要为化石燃料的燃烧, 随车采样法采集的机动车尾气样品的源谱显示机动车尾

气中碳组分占比较高^[38], 因此判断因子 5 为机动车源; 因子 6 中主要组分为 Cr (48.0%)、Mo (45.4%)、As (43.9%), 此外, Na、P、 SO_4^{2-} 也有一定的占比, 化石燃料燃烧是 Cr 的重要来源之一^[39], 冬季 Mo 主要来自燃烧排放, As 是燃煤的标志组分之一^[40], 因此判断该因子为燃煤源。综上, 临沂市冬季 PM_{2.5} 的首要贡献源为二次颗粒物和生物质燃烧混合源 (50.0%), 其次为燃煤源 (16.8%), 再次为机动车 (12.9%) 和城市扬尘 (10.0%), 工业源 (5.3%) 和土壤尘 (5.0%) 的一次贡献相对较低。

从采样期间各类污染源贡献浓度的时间序列 (图 7) 可以看出, 二次颗粒物和生物质燃烧混合源为 PM_{2.5} 第一大贡献源, 污染过程期间, 二次颗粒物和生物质燃烧混合源贡献浓度明显增加, 2 次污染过程中其贡献浓度依次为 $90.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $118.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 较之冬季平均分别增加了 $22.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $50.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分担率较之冬季平均分别增加了 1.7% 和 8.9%; 此外, 第一个污染过程中机动车尾气的贡献浓度和分担率较之冬季平均分别增加了 $7.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.4%; 可见二次颗粒物是导致临沂市 2 次污染过程的主因, 二次颗粒物主要来自前体物 SO_2 、 NO_x 的转化, 因此冬季重污染发生时也要注重控制燃煤、机动车等一次源的排放。

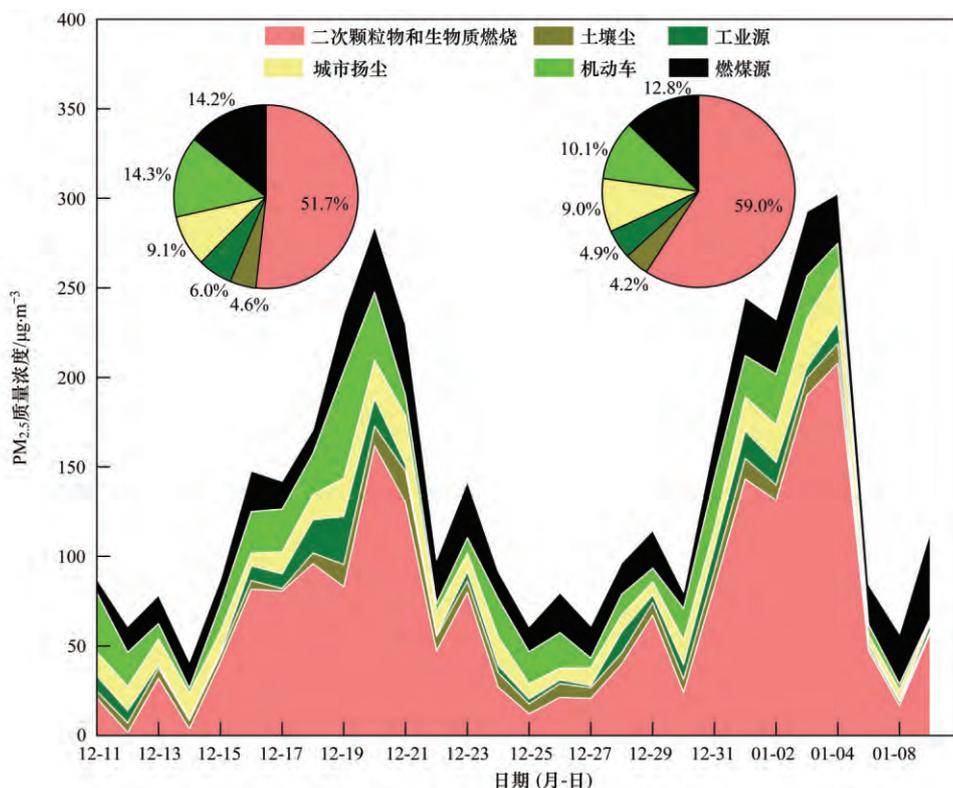


图 7 临沂市冬季 PM_{2.5} 源贡献的时间序列

Fig. 7 Time series of sources contributions for PM_{2.5} in winter for Linyi City

3 结论

(1) 临沂市 2016 年冬季 $PM_{2.5}$ 超标严重(日均值超标率高达 82%), 采样期间观测到 2 个污染过程 $PM_{2.5}$ 的浓度均值分别是国家年均二级标准的 5.4 和 5.9 倍. 采样期间 $PM_{2.5}$ 与 SO_2 、 NO_2 和 CO 浓度显著相关, $PM_{2.5}$ 与风速及气温也显著性相关, 说明冬季 $PM_{2.5}$ 污染一方面与燃煤供暖锅炉排放的污染物有关, 一方面与不利气象导致的污染累积有关.

(2) 二次无机离子 SNA 是冬季 $PM_{2.5}$ 的主要组分, 占到了 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 51.2%, 其次为 OM (23.8%), 再次为 MIN (12.7%), 说明冬季 $PM_{2.5}$ 主要来自燃煤、机动车尾气和工业排放.

(3) 重污染过程中, $PM_{2.5}$ 及其化学组分的浓度均呈现出显著的增加. 第 1 个污染过程中 OM 和 SNA 是造成 $PM_{2.5}$ 污染加重的主因, 第 2 个污染过程中 SNA 是引起 $PM_{2.5}$ 浓度增加的主因. 结合 SOR、NOR 和 OC/EC 比值的日均变化趋势进一步验证了重污染期间二次转化程度更高, 二次颗粒物生成是引起污染的主因之一.

(4) PMF 解析结果显示, 二次颗粒物和生物质燃烧混合源是临沂市冬季 $PM_{2.5}$ 的首要源类, 分担率为 50.0%, 其次为燃煤源(分担率为 16.8%), 再次为机动车(12.9%) 和城市扬尘(10.0%), 工业源(5.3%) 和土壤尘(5.0%) 的贡献相对较小.

(5) 重污染过程中二次颗粒物和生物质燃烧混合源的贡献明显增加, 2 次污染过程中其贡献浓度较之冬季平均分别增加了 $22.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $50.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分担率较之冬季平均分别增加了 1.7% 和 8.9%, 重污染期间存在显著的二次转化以及二次粒子的累积过程.

致谢: 感谢临沂市环境保护局和临沂市环境监测站的工作人员为本研究提供的大力帮助.

参考文献:

[1] Huang W Q, Fan H B, Qiu Y F, *et al.* Application of fault tree approach for the causation mechanism of urban haze in Beijing—Considering the risk events related with exhausts of coal combustion[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **544**: 1128–1135.

[2] Cao R, Zhang H J, Geng N B, *et al.* Diurnal variations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during three sequent winter haze episodes in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 1486–1493.

[3] Liu T T, Gong S L, He J J, *et al.* Attributions of meteorological and emission factors to the 2015 winter severe haze pollution episodes in China's Jing-Jin-Ji area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(4): 2971–2980.

[4] Zhou M G, He G J, Fan M Y, *et al.* Smog episodes, fine particulate pollution and mortality in China [J]. *Environmental Research*, 2015, **136**: 396–404.

[5] Qin Y M, Li Y J, Wang H, *et al.* Particulate matter (PM) episodes at a suburban site in Hong Kong: evolution of PM characteristics and role of photochemistry in secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (22): 14131–14145.

[6] Zhang R, Sun X S, Shi A J, *et al.* Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **177**: 275–282.

[7] Wang Y H, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Aerosol physicochemical properties and implications for visibility during an intense haze episode during winter in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 3205–3215.

[8] 姚青, 刘子锐, 韩素芹, 等. 天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (12): 4958–4967.

Yao Q, Liu Z R, Han S Q, *et al.* Characteristics of the size distribution of water-soluble ions during a heavy pollution episode in the winter in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (12): 4958–4967.

[9] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 $PM_{2.5}$ 及二次无机组分污染特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38** (3): 801–811.

Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al.* Pollution characteristic of $PM_{2.5}$ and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38** (3): 801–811.

[10] 高韩钰, 魏静, 王跃思. 北京南郊区 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机盐季节变化及来源分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 1987–1993.

Gao H Y, Wei J, Wang Y S. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic salts in $PM_{2.5}$ in the southern suburbs of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (5): 1987–1993.

[11] 临沂市统计局. 临沂统计年鉴 2017 [M]. 临沂: 临沂统计局, 2017.

[12] Li Y X, Wang Y, Li Y, *et al.* Characteristics and potential sources of atmospheric particulate mercury in Jinan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1424–1431.

[13] Sun Y W, Zhou X H, Wang W X. Aerosol size distributions during haze episodes in winter in Jinan, China [J]. *Particology*, 2016, **28**: 77–85.

[14] 刘泽涛, 吴建会, 张裕芬, 等. 菏泽市 $PM_{2.5}$ 碳组分季节变化特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4943–4950.

Liu Z T, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Seasonal variation of carbon fractions in $PM_{2.5}$ in Heze [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4943–4950.

[15] 赵雪艳, 谷超, 杨焕明, 等. 新疆奎独乌区域冬季大气重污染过程 $PM_{2.5}$ 组成特征及来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(10): 1515–1523.

Zhao X Y, Gu C, Yang H M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of $PM_{2.5}$ during a winter air pollution episode in the Kui-Du-Wu area of Xinjiang Uygur autonomous region [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30** (10): 1515–1523.

[16] Liu B S, Yang J M, Yuan J, *et al.* Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **185**: 22–31.

[17] Masiol M, Hopke P K, Felton H D, *et al.* Source apportionment of $PM_{2.5}$ chemically speciated mass and particle number concentrations in New York city [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **148**: 215–229.

[18] Brown S G, Eberly S, Paatero P, *et al.* Methods for estimating

- uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **518-519**: 626-635.
- [19] Bei N F, Xiao B, Meng N, *et al.* Critical role of meteorological conditions in a persistent haze episode in the Guanzhong basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **550**: 273-284.
- [20] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2016, **2** (12): e1601530.
- [21] 赵雪艳, 王歆华, 褚彦辛, 等. 忻州市大气 PM_{2.5} 的化学组成质量平衡特征及来源解析 [J]. *环境工程学报*, 2017, **11** (8): 4660-4668.
- Zhao X Y, Wang X H, Chu Y X, *et al.* Characterization of chemical composition mass balance and source apportionment of ambient PM_{2.5} in Xinzhou city [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11** (8): 4660-4668.
- [22] Jiang N, Li Q, Su F C, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} between heavily polluted days and other days in Zhengzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **66**: 188-198.
- [23] Perrino C, Catrambone M, Farao C, *et al.* Assessing the contribution of water to the mass closure of PM₁₀ [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **140**: 555-564.
- [24] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (12): 4482-4489.
- Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (12): 4482-4489.
- [25] 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (7): 2337-2345.
- Wang M T, Zhu B, Wang H L, *et al.* Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze River Delta region in a winter haze period [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (7): 2337-2345.
- [26] 范美益, 曹芳, 张园园, 等. 徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (11): 4478-4485.
- Fan M Y, Cao F, Zhang Y Y, *et al.* Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (11): 4478-4485.
- [27] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征——冬季长江三角洲地区一次污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (10): 3601-3610.
- Jiang L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (10): 3601-3610.
- [28] Yang X W, Cheng S Y, Li J B, *et al.* Characterization of chemical composition in PM_{2.5} in Beijing before, during, and after a Large-Scale International Event [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17** (4): 896-907.
- [29] 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (10): 4034-4043.
- Tao Y L, Li Q K, Zhang J, *et al.* Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (10): 4034-4043.
- [30] 王占山, 李云婷, 孙峰, 等. 2015 年 1 月下旬北京市大气污染过程成因分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36** (7): 2324-2331.
- Wang Z S, Li Y T, Sun F, *et al.* Formation mechanism of air pollution episodes in Beijing in late January 2015 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36** (7): 2324-2331.
- [31] 沙丹丹, 王红磊, 朱彬, 等. 冬季 PM_{2.5} 中含碳气溶胶的污染特征——长江三角洲地区一次区域重污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (10): 3611-3622.
- Sha D D, Wang H L, Zhu B, *et al.* Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} during a regional heavy air pollution episode in winter in the Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2017, **37** (10): 3611-3622.
- [32] 刘玥晨, 吴志军, 胡敏. 二次有机气溶胶相态的研究现状与展望 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (5): 1637-1645.
- Liu Y C, Wu Z J, Hu M. Advances in the phase state of secondary organic aerosol [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (5): 1637-1645.
- [33] 康晖, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角典型站点冬季大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 污染特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (3): 961-971.
- Kang H, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characterization and variation of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} during the winter in the Yangtze river delta region, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (3): 961-971.
- [34] 元洁, 刘保双, 程渊, 等. 2017 年 1 月天津市区 PM_{2.5} 化学组分特征及高时间分辨率来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38** (3): 1090-1101.
- Yuan J, Liu B S, Cheng Y, *et al.* Study on characteristics of PM_{2.5} and chemical components and source apportionment of high temporal resolution in January 2017 in Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38** (3): 1090-1101.
- [35] 仇帅, 张爱滨, 刘明. 青岛大气总悬浮颗粒物中微量元素的含量特征及其来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35** (6): 1667-1675.
- Qiu S, Zhang A B, Liu M. Concentrations and origins of trace elements in the atmospheric total suspended particulates in Qingdao, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35** (6): 1667-1675.
- [36] 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 等. 鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (11): 4463-4468.
- Zhan C L, Zhang J Q, Zheng J R, *et al.* Characteristics and sources of elements of a PM₁₀ measurements from a typical industrial city in eastern Hubei province [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (11): 4463-4468.
- [37] Yao L, Yang L X, Yuan Q, *et al.* Sources apportionment of PM_{2.5} in a background site in the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 590-598.
- [38] Liu Y Y, Zhang W J, Yang W, *et al.* Chemical compositions of PM_{2.5} emitted from diesel trucks and construction equipment [J]. *Aerosol Science and Engineering*, 2018, **2** (2): 51-60.
- [39] 郭墨露, 耿红, 张晋宏, 等. 山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (3): 1004-1013.
- Guo Z X, Geng H, Zhang J H, *et al.* Ecological and health risks of trace heavy metals in atmospheric PM_{2.5} collected in Wuxiang town, Shanxi province [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (3): 1004-1013.
- [40] Tan J H, Zhang L M, Zhou X M, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1743-1752.