环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2019

Vol.40 No.3

第40卷 第3期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第3期
2019年3月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第3期 2019年3月
Vol. 40, No. 3 Mar., 2019

烟台市环境受体 $PM_{2.5}$ 四季污染特征与来源解析

刘童[1], 王晓军[2], 陈倩[2], 温杰[1], 黄渤[3], 朱红霞[4], 田瑛泽[1*], 冯银厂[1]
(1. 南开大学环境科学与工程学院,国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室,天津 300071; 2. 烟台市环境监控中心, 烟台 264003; 3. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530; 4. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 于2016~2017年四季在烟台市3个点位采集了 $PM_{2.5}$ 样品, 分析了其质量浓度和化学组分特征. 利用CMB模型对受体进行解析, 并利用后向轨迹和PSCF对传输气流和潜在源区进行了分析. 结果表明, 烟台市监测点位冬季、春季、夏季和秋季的 $PM_{2.5}$ 平均质量浓度分别为(89.45±56.80)、(76.78±28.44)、(32.65±17.92)和(57.32±24.60) $\mu g \cdot m^{-3}$. $PM_{2.5}$ 浓度表现出明显的季节变化特征($P<0.01$). 全年 $PM_{2.5}$ 各源类分担率大小依次为:二次硝酸盐源(20.3%) > 城市扬尘源(15.7%) > 机动车排放源(14.9%) > 燃煤源(13.8%) > 二次硫酸盐源(12.8%) > SOC(6.1%) > 建筑水泥尘源(5.5%) > 海盐源(2.9%), 可以看到烟台市以二次源、扬尘、机动车排放源和燃煤源为主要污染源. 春季硝酸盐源和城市扬尘源是重要贡献源类, 夏季硫酸盐源贡献突出, 燃煤源在秋冬季占比突出. 烟台市气流输送和潜在源区也呈现出明显的季节变化:冬季主要受烟台市短距离输送的影响; 夏季主要受烟台东部沿海和本地的影响; 春秋季主要受山东东北部和东部沿海地区的区域传输和烟台市本地源的影响.

关键词:季节差异; 化学质量平衡模型(CMB); 潜在源贡献因子(PSCF); $PM_{2.5}$; 烟台市
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)03-1082-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201807252

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient $PM_{2.5}$ During Four Seasons in Yantai City

LIU Tong[1], WANG Xiao-jun[2], CHEN Qian[2], WEN Jie[1], HUANG Bo[3], ZHU Hong-xia[4], TIAN Ying-ze[1*], FENG Yin-chang[1]
(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Yantai Environmental Monitoring Center, Yantai 264003, China; 3. Guangzhou Hexin Instrument Company Limited, Guangzhou 510530, China; 4. China Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China)

Abstract: $PM_{2.5}$ samples were collected at three sites in Yantai City during all four seasons of 2016-2017, and the mass concentration and chemical composition characteristics were analyzed. The CMB model was used to calculate source apportionment of ambient $PM_{2.5}$, and the backward trajectory cluster and PSCF were used to analyze the transport flow and potential source regions. The results showed that the average mass concentrations of $PM_{2.5}$ in winter, spring, summer, and autumn in Yantai were (89.45±56.80), (76.78±28.44), (32.65±17.92) and (57.32±24.60) $\mu g \cdot m^{-3}$, respectively. The $PM_{2.5}$ concentration showed a significant seasonal variation ($P<0.01$). The contribution of $PM_{2.5}$ sources was as follows: secondary nitrate (20.3%) > crustal dust (15.7%) > vehicle exhaust (14.9%) > coal combustion (13.8%) > secondary sulphate (12.8%) > SOC (6.1%) > cement dust (5.5%) > sea salt source (2.9%). It can be seen that the predominant sources were secondary sources, crustal dust, vehicle exhaust, and coal combustion. The sources of nitrate in spring and of crustal dust were important contributors. The contribution of sulfate in summer was prominent, and the proportion of coal combustion was high in autumn and winter. Yantai City's airflow transport and potential source regions also showed significant seasonal changes: winters were mainly affected by short-distance transport in Yantai City; summers were mainly affected by the coastal of eastern Yantai City and local areas; springs and autumns were mainly affected by regional transmission in the northeast and in the eastern coastal areas of Shandong Province and by local sources in Yantai City.

Key words: seasonal variation; chemical mass balance (CMB) model; potential source contribution function (PSCF); $PM_{2.5}$; Yantai City

2017年全国空气质量总体改善的同时, 局部时段有所反弹[1]. 而细颗粒物 $PM_{2.5}$ 在区域和全球尺度都会造成危害, 可以通过影响人体呼吸系统从而增加死亡率[2], 显著降低大气能见度[3], 改变气候, 还会影响太阳辐射平衡[4]等. 烟台市近年来全力打造"生态城市、美丽烟台", 空气质量呈逐年好转趋势, 其中2017年烟台市 $PM_{2.5}$ 浓度为35 $\mu g \cdot m^{-3}$, 达到国家环境空气二级标准(35 $\mu g \cdot m^{-3}$)[5], 其作为沿海城市, 在煤炭作为主要能耗的同时依然保持了全国较低的 $PM_{2.5}$ 浓度水平, 所以探究其污染(生成)与扩散机制将会对其他城市具有很大的启示与借鉴作用.

收稿日期: 2018-07-29; **修订日期**: 2018-09-13
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项
作者简介: 刘童(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: liutong940119@163.com
* 通信作者, E-mail: tianyingze@hotmail.com

烟台市已有的颗粒物研究大多集中在在线颗粒物浓度季节性差异[6]和污染特征分析[7,8]，源解析工作开展不足. 目前针对颗粒物来源解析应用最广泛的是受体模型[9,10]，其中化学质量平衡模型(chemical mass balance，CMB)作为已知源类受体模型的代表，无需气象资料和排放清单的信息，输入为源谱信息 F 和受体点成分谱信息 X，输出为源贡献矩阵 G，解析得到的物理意义明确，是环境保护部和 USEPA 推荐使用的大气颗粒物来源解析重要方法[11]. 有研究表明 $PM_{2.5}$ 在不同季节的污染特征有差异[12]，沿海地区的季节污染特征更是有其鲜明的特征[13]，但针对沿海城市进行四季源解析的研究较为缺乏，因此本研究将应用 CMB 模型对烟台市 $PM_{2.5}$ 四季来源进行解析，以期探究其四季污染特征.

$PM_{2.5}$ 来源广泛，区域输送会对本地造成一定的影响[14,15]，任传斌等[16]研究了北京城区不同季节 $PM_{2.5}$ 的潜在源区分布及其贡献特性，发现输送途径的季节特征明显，不同输送途径对北京城区 $PM_{2.5}$ 的贡献差异显著，因此对监测点位四季分别进行后向轨迹模拟以判断气流轨迹和潜在源贡献分析，从而判断潜在污染源区以期更好地探究其区域输送模式.

本研究于 2016 ~ 2017 年在烟台市 3 个点位采集了 4 个季节的 $PM_{2.5}$ 样品，分析了浓度时间变化，主要组分变化特征、四季的气团传输路径和较大概率的潜在污染源地区，揭示了以烟台市为代表的沿海城市的四季污染源变化特征、污染成因和来源.

1　材料与方法

1.1　采样点设置

根据烟台市功能区划和污染源排放特征，选取了福山环境保护局、盛泉工业园和百盛商城这 3 个观测点位采集了 $PM_{2.5}$ 样品. 福山环保局为混合功能区，位于市区中心，集商业、交通、住宅为一体，该监测点位周边主要是办公楼；盛泉工业园为工业区，在莱山区工业园内，紧邻龙珠路；百盛商城为混合功能区，位于市区中心，是集商业、交通、住宅为一体，周边为商业区.

1.2　$PM_{2.5}$ 样品的采集

样品采集时间为 2016 年 12 月 19 ~ 21 日、2017 年 1 月 4 ~ 19 日(冬季)和 2017 年 3 月 13 ~ 27 日(春季)、2017 年 8 月 22 日 ~ 9 月 8 日(夏季)、2017 年 10 月 16 ~ 30 日(秋季). 采样时长 22 h. 采样仪器为智能中流量采样器(武汉天虹，TH-150C 型)，流量 100 $L \cdot min^{-1}$，切割粒径 2.5 μm. 本研究采样选择有机滤膜和石英滤膜，分析离子、碳组分采用石英滤膜，有机滤膜用来分析无机元素. 采样期间共采集 $PM_{2.5}$ 滤膜样品共 194 个，其中有效滤膜共 186 个.

1.3　源样品的采集

根据烟台市颗粒物排放特征和现场调查，选择了城市扬尘源(毛刷收集法)、燃煤源(稀释通道法)、建筑水泥尘(毛刷收集和稀释通道法)等进行采集. 稀释通道法采集的滤膜进行保存和分析，其他采集的样品经过筛通过南开大学自主研发的 NK-ZXF 再悬浮采样器将全粒径样品中的 $PM_{2.5}$ 样品捕集到滤膜后进行分析[17,18]. 硫酸盐和硝酸盐源成分谱采用了纯硫酸铵和硝酸铵化学组成建立的虚拟成分谱[19]. 机动车尾气尘采用南开大学和美国 EPA 源成分谱中的机动车成分谱.

1.4　样品化学组分分析

本研究中颗粒物质量浓度通过重量法进行测定，分析组分包括 17 种无机元素、8 种水溶性离子和 OC、EC 等. 具体分析方法和仪器见表 1. 为了实现受体采样的全过程跟踪和问题可追溯性，本研究针对现场采样、滤膜称重、滤膜交接、滤膜保存和每批次样品分析等环节实行全过程质控.

表 1　化学组分分析方法及项目[1)]

Table 1　Chemical composition analysis methods and parameters

分析项目	分析方法	所用仪器
$PM_{2.5}$ 质量浓度	重量法	百万分之一天平
OC、EC	热光反射法	热/光碳分析仪 DRI-2001A[20]
SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Cl^-、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}	离子色谱法	Dionex 2000[21]
Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Pb、Ni、As、Na、Ba	等离子发射光谱/质谱法	ICP-OES/ICP-MS(Agilent 5110、Horiba GY2000-2/Agilent7900)[22]

1.5　CMB 模型

化学质量平衡受体模型(CMB)是由一组线性方程构成的，表示每种化学组分的受体浓度等于各种排放源类的成分谱中这种化学组分的含量值和各种排放源类对受体的贡献浓度值乘积的线性和[23]. 由于该模型物理意义明确，算法日趋成熟而成为目前最重要最实用的受体模型. 其基本原理如公式(1)所示：

$$C_i = \sum_{j=1}^{J} F_{ij} \cdot S_j \quad (1)$$

式中，C_i 为受体大气颗粒物中化学组分 i 的质量浓度测量值，$\mu g \cdot m^{-3}$；F_{ij}为第 j 类源的颗粒物中化学组分 i 的含量(质量分数)测量值，$g \cdot g^{-1}$；S_j为第 j 类源贡献的浓度计算值，$\mu g \cdot m^{-3}$.

1.6 后轨迹和潜在源贡献

后向轨迹模式利用多种气象要素，如温度、气压、相对湿度、地面沉降、水平和垂直风速等，并将输送、扩散和沉降过程全面考虑，广泛应用于污染物的传输和扩散研究中[24]. 本文采用美国国家环境预报中心(NCEP)气象要素数据，利用后向轨迹分析软件 TrajStat[25]，计算和分析大气污染物的来源、输送、扩散轨迹. 将烟台市福山环保局点位(121.3°E，37.5°E)作为后向轨迹的起始点，500 m 高度的气团作为大气边界层的平均流场[26]，对每天 00:00、06:00、12:00、18:00 进行 48 h 后轨迹聚类分析.

PSCF(potential source contribution function，潜在源贡献因子)是一种基于气流轨迹分析识别源区的方法[27]. 利用经过某一网格 ij 的污染轨迹数(m_{ij})占经过此网格的所有轨迹数(n_{ij})的比值来确定 PSCF 值的大小，网格颜色越深，代表经过此网格的气团对接受点的空气质量影响的概率越大，也即 PSCF 值越大. 具体公式如下：

$$\mathrm{PSCF}_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (2)$$

利用 PSCF 对 $PM_{2.5}$浓度进行分析，将研究区域分成 0.25°×0.25°的水平网格，并对 $PM_{2.5}$阈值设定为各个季节的浓度平均值，以此计算每个网格内的 PSCF 值. 由于距离起始点较远的地区，n_{ij}值较小，所以会带来很大的不确定性，当 n_{ij}值小于所有网格中的平均轨迹端点数的 3 倍时，引入 W_{ij}来减少不确定性，即 WPSCF(weighted potential source contribution function，权重潜在源贡献因子) = W_{ij} × PSCF. W_{ij}定义如下：

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00 & (80 < n_{ij}) \\ 0.70 & (20 < n_{ij} \leqslant 80) \\ 0.42 & (10 < n_{ij} \leqslant 20) \\ 0.05 & (n_{ij} \leqslant 10) \end{cases}$$

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$质量浓度季节变化特征

监测期间，烟台市监测点位冬季、春季、夏季、秋季和全年的 $PM_{2.5}$平均质量浓度分别为(89.45 ± 56.80) $\mu g \cdot m^{-3}$、(76.78 ± 28.44)、(32.65 ± 17.92)、(57.32 ± 24.60)和(64.05 ± 43.18) $\mu g \cdot m^{-3}$，分别为《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) $PM_{2.5}$的全年平均质量浓度二级标准限制(35 $\mu g \cdot m^{-3}$) 1.54、1.19、0、0.64 和 0.83 倍. 烟台市 $PM_{2.5}$浓度相对较低，如从中国空气在线监测分析平台上 $PM_{2.5}$数据来看，采样期间济南市均大幅高于烟台市；沿海城市天津市高于烟台，但总体差距相对较小(www.aqistudy.cn). 根据 ANOVA 表(表 2)，$PM_{2.5}$浓度各季节之间在 95% 置信水平上有显著差异.

由图 1 可知，烟台市 $PM_{2.5}$质量浓度在季节变化上呈现冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季的趋势，其中冬季 $PM_{2.5}$浓度是夏季的 2.74 倍. 这可能与各季节主要污染源与排放量的差异有关，以及不同季节的平均风速和风向概率分布所造成的污染物扩散程度不同有关. 其中采样期间，风速($m \cdot s^{-1}$)：春季(2.10) > 冬季(1.97) > 夏季(1.70) > 秋季(1.60)；降水量(mm)：冬季(45) > 夏季(21) > 春季(7) > 秋季(0)(https://rp5.ru). 以燃煤为主的采暖方式(2017 年烟台民用煤炭消费高达 200 万 t)会直接产生大量的颗粒物、氧化硫和氮氧化物，其中硫氧化物在大气中进行复杂的光化学反应生成硫酸盐[7]冬季边界层较低和较多的静稳天气导致的污染物浓度的累积也使得冬季成为四季 $PM_{2.5}$浓度最高的季节；春季错峰生产(水泥行业)的结束使得工业污染物排放增多，多风(主导风向为北风和东北风)的季节使得扬尘源变得突出；而夏季大气边界层较高利于扩散且由于雨季的降水冲刷作用，使得浓度较低. 秋季发生了一次周期为一周的污染过程(10 月 23 ~ 30 日)，使得浓度较夏季有明显升高.

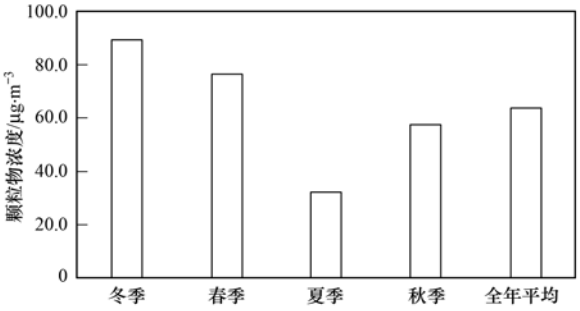

图 1 烟台市不同季节的 $PM_{2.5}$质量浓度

Fig. 1 $PM_{2.5}$ mass concentration in different seasons in Yantai City

2.2 主要化学组分季节变化特征

烟台市环境受体颗粒物中主要化学组分的质量浓度和质量分数见图 2. 颗粒物化学组成方面，NO_3^-、OC、SO_4^{2-}、NH_4^+、EC 和 Si 是 $PM_{2.5}$ 主要组分，在 $PM_{2.5}$ 中的质量分数加和为46.98%

表 2　季节变化对 $PM_{2.5}$ 浓度影响的方差分析[1)]

Table 2　Analysis of variance of the effect of seasonal variation on $PM_{2.5}$ concentration

项目	平方和	df	平均值平方	F	显著性
参数	86 920.39	3.00	28973.46	20.44	0.00**

1) * 表示 $P<0.05$，* * 表示 $P<0.01$

(春季)、23.11%(夏季)、34.77%(秋季)和56.31%(冬季). 水溶性离子占比(37.60%)最大，其次是碳组分(OC、EC；22.61%)，元素占比(8.06%)最小. 其中水溶性离子浓度和质量分数占比季节差异明显，NO_3^- 浓度在夏季(4.48 μg·m^{-3})最低，这可能与夏季温度较高，硝酸盐易挥发有关[28]；而冬季的浓度最高(14.79 μg·m^{-3})，这是由于稳定的大气层结构使得污染物滞留时间增长，加剧了二次反应，且 NO_3^- 在低温环境下易于以颗粒态形式存在[29,30]. SO_4^{2-} 质量分数在夏季(18.08%)最高，在秋季(8.57%)最低，这可能与夏季光照时间长且辐射强度大，使得气态前体物 SO_2 在颗粒物表面易发生非均相反应生成 SO_4^{2-} 有关，以及光化学反应产生的自由基以及 O_3 可以作为氧化剂加速硫酸盐的生成有关[31]；SO_4^{2-} 浓度在冬季最高，冬季盛行北风和西南风，西南方向的山东其他地区也存在冬季大量使用燃煤的情况，因此导致的气态前体物的增多，而在传输过程不断被氧化成硫酸盐[32]. 元素 Si 占比和浓度在春季最高，结合北风和东北风主导的风向表明内蒙等地区的沙尘传输和本地扬尘再悬浮在春季加强[13].

SO_4^{2-}/NO_3^- 质量浓度的比值常被用来反映移动源(如汽车尾气)和固定源(如燃煤)对大气颗粒物中水溶性组分相对贡献的重要指标[33]. 烟台市 SO_4^{2-}/NO_3^- 在春夏秋冬的比值分别是 0.49、1.32、0.52 和 0.74，不同的季节比值的变化显示出排放源的变化，春秋冬季比值均依次增大推测烟台市冬季燃煤的贡献升高，这与源解析结果相一致(见图2). 夏季比值较高，可能与夏季高温和光照加速了硝酸盐的挥发和 SO_2 向硫酸盐的气相转化有关[13]. NO_3^- 与 SO_4^{2-} 相关性在冬季最高($r=0.931$，表3)推测冬季 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 同源性好，可能二者共同来自液相的二次氧化反应加强. 冬春季 NO_3^- 与 NH_4^+ 相关系数高于 SO_4^{2-} 与 NH_4^+，夏秋季相反，这与 NH_4^+ 先与 SO_4^{2-} 反应不一致，但与 Liu 等[34]在 2017 年研究相一致. NH_4^+ 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 相关系数在春季最低，但 K^+ 与二者在春季有强相关性，推测二者在春季存在 KNO_3、K_2SO_4 或 $KHSO_4$ 形式. 夏季 Na^+ 与 Cl^- 在 0.01 水平下有显著弱相关($r=0.353$)，与其他地壳类物质相关性差，可能与夏季海风(新鲜海盐)输送有关.

OC/EC 的比值可以表征二次有机气溶胶的生成，烟台市 OC/EC 的比值在冬春夏秋季分别为 2.93、3.20、2.47 和 2.38，结合四季源解析(见2.3节)均发现有解析出二次有机气溶胶的贡献(均高

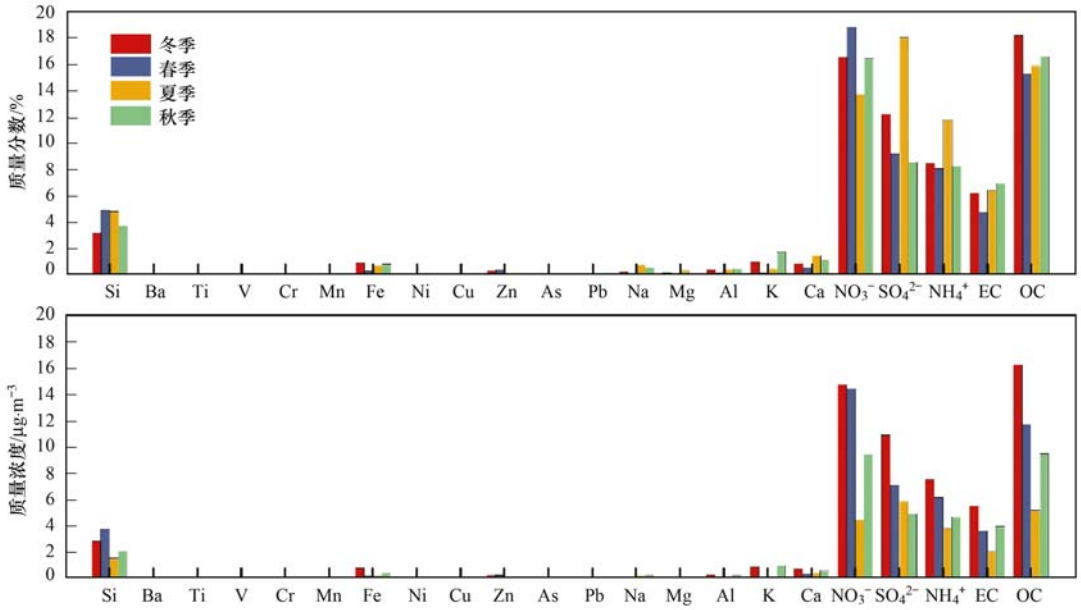

图 2　烟台市四季 $PM_{2.5}$ 中主要化学组分的质量分数和质量浓度

Fig. 2　Percentage and mass concentration of main chemical components in the four seasons of $PM_{2.5}$ in Yantai City

于6). OC 和 EC 在冬春夏秋季的相关性系数(图3)分别为0.59、0.52、0.69 和0.59,且成显著性相关($P<0.01$),冬春夏秋季 OC 和 EC 的 Pearson 相关系数分别为0.770、0.721、0.828 和0.768. 春季的相关性最差也显示出春季 OC、EC 的排放源较为复杂,这与2011 年在南京地区的研究相一致[35],且 OC/EC 比值在春季最高,推测可能是春季二次转化提高导致 OC 增大,加上春季风速较大且多变,携带其他地区的污染物传输至烟台地区,使得 OC、EC 来源相对复杂.

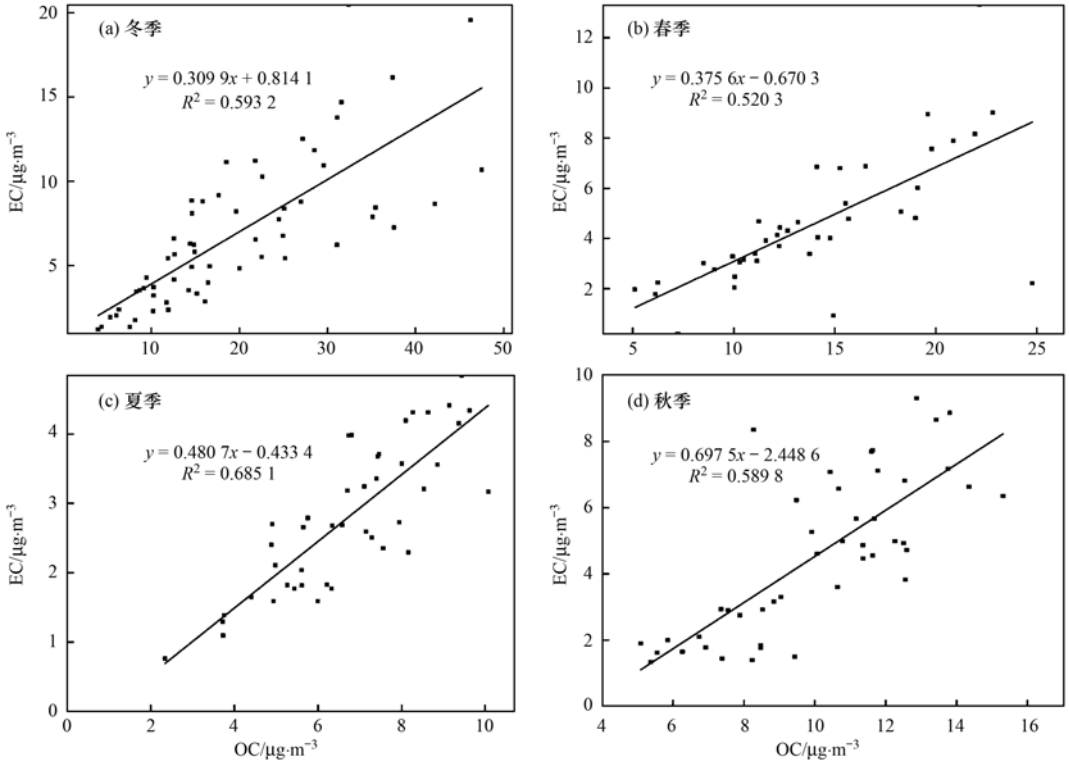

图3 烟台市 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 相关性分析

Fig. 3 Correlation analysis of OC and EC in $PM_{2.5}$ in Yantai City

2.3 颗粒物源解析

四季源解析结果如图4 所示. 燃煤源在秋冬季高,夏季最低,可能与冬季燃煤取暖和不利的气象条件有关;机动车排放在夏季分担率最高,冬季分担率最低;二次硫酸盐的分担率呈现夏季最高、春季最低,夏季相对较强的光化学反应使二次反应速率加快,硫酸盐贡献提升;二次硝酸盐分担率夏季最低,其他季节较高,可能与其在夏季平均气温高,颗粒物中的硝酸盐易分解有关. 海盐源贡献在夏季最高,结合 Na 在夏季占比最高,推测与夏季受海洋气团影响为主,海陆循环较盛行有关. 结合图6 可以看到夏季有 10.94% 的气团来自海洋,与结果相一致. 二次有机气溶胶质量浓度在春季最大(4.68 $\mu g \cdot m^{-3}$),推测 OC 在春季二次转化更强烈. 其中二次有机碳的计算公式为:

$$SOC = TOC - EC \times (OC/EC)_{min}$$

式中,TOC 为总有机碳;EC 为元素碳;$(OC/EC)_{min}$为监测期间最小的 OC/EC 比值.

全年 $PM_{2.5}$的来源分担率(图5)大小依次为:二次硝酸盐源(20.3%) > 城市扬尘源(15.7%) > 机动车排放源(14.9%) > 燃煤源(13.8%) > 二次硫酸盐源(12.8%) > 二次有机碳(SOC, 6.1%) > 建筑水泥尘源(5.5%) > 海盐源(2.9%),其中贡献源类以二次颗粒物,城市扬尘和机动车排放源为主导(分担率均 >14%). 其中城市扬尘主要来自道路运输、裸露土地等;二次硫酸盐、二次硝酸盐、二次有机碳分别为 SO_2、NO_x、VOCs 等污染物经大气(光)化学反应生成的二次颗粒物[36]. 二次颗粒物的累计贡献(二次硝酸盐 + 二次硫酸盐 + 二次有机碳)达 39.2%,二次硫酸盐的高分担率也一定程度上反映了燃煤污染依旧严重的现状;二次硝酸盐为首要贡献源反映出机动车污染是重要的污染源,而机动车在行驶过程中带起的次生扬尘对城市扬尘源的贡献也不容忽视[37].

2.4 区域输送

2.4.1 后轨迹聚类分析

污染物输送过程也会影响当地的空气质量. 本研究对观测点位进行后向轨迹模拟和聚类,得到不同季节的主要气团流向,结果如图6 结果显示,冬季(2016 年12 月 ~2017 年1 月)气团主要来自内蒙

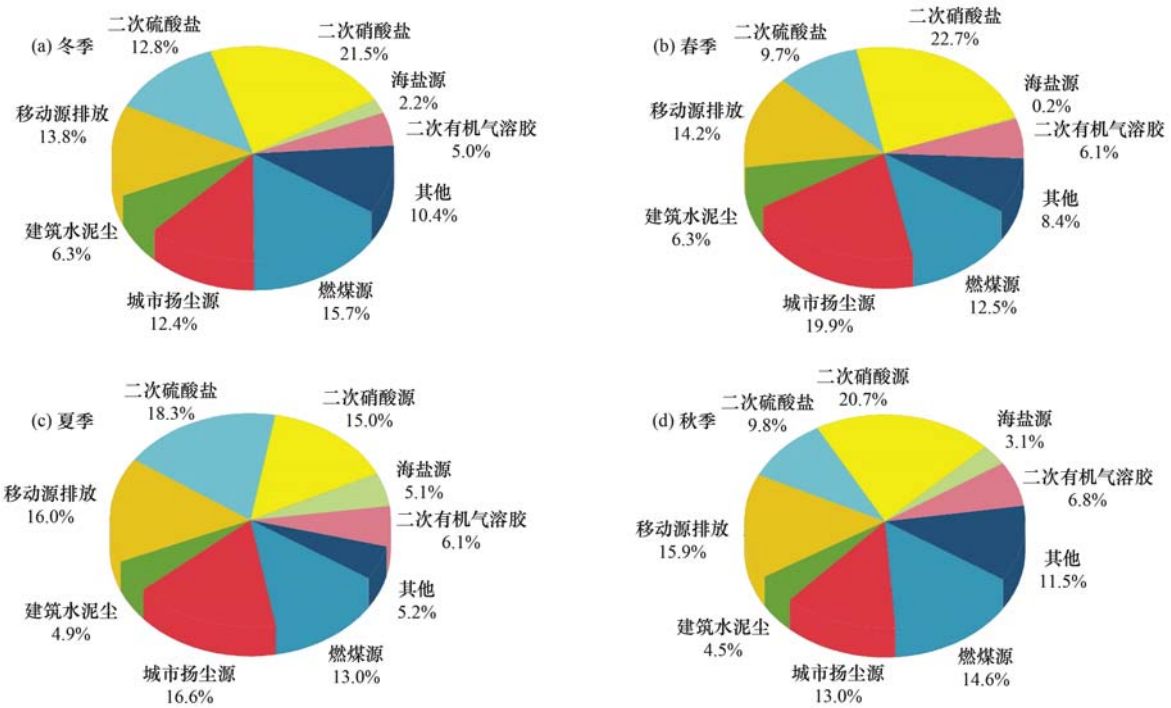

图 4　烟台市 2017 年四季 $PM_{2.5}$ 污染源类解析结果

Fig. 4　Analytical results of $PM_{2.5}$ pollution sources in the four seasons in Yantai City

表 3　烟台市四季水溶性离子间相关系数矩阵[1)]

Table 3　Correlation coefficient matrix of water-soluble ions of four seasons in Yantai City

季节		NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
冬季	NO_3^-	1							
	SO_4^{2-}	0.931 **	1						
	Cl^-			1					
	NH_4^+	0.985 **	0.968 **		1				
春季	NO_3^-	1							
	SO_4^{2-}	0.891 **	1						
	Cl^-	0.504 **	0.313	1					
	NH_4^+	0.920 **	0.893 **	0.409 **	1				
	Na^+	0.255	0.18	0.308	0.205	1			
	K^+	0.897 **	0.780 **	0.657 **	0.819 **	0.244	1		
	Mg^{2+}	0.315	0.088	0.484 **	0.273	0.143	0.487 **	1	
	Ca^{2+}	0.219	−0.1	0.429 **	0.051	0.244	0.355 *	0.756 **	1
夏季	NO_3^-	1							
	SO_4^{2-}	0.896 **	1						
	Cl^-	0.692 **	0.730 **	1					
	NH_4^+	0.962 **	0.967 **	0.725 **	1				
	Na^+	0.644 **	0.566 **	0.353 *	0.658 **	1			
	K^+	0.158	0.269	0.103	0.229	−0.153	1		
	Mg^{2+}	0.051	0.008	−0.125	0.005	0.193	−0.267	1	
	Ca^{2+}	−0.086	−0.195	−0.183	−0.177	−0.042	−0.206	0.880 **	1
秋季	NO_3^-	1							
	SO_4^{2-}	0.923 **	1						
	Cl^-	0.608 **	0.559 **	1					
	NH_4^+	0.962 **	0.971 **	0.538 **	1				
	Na^+	0.415 **	0.330 *	0.28	0.362 *	1			
	K^+	0.800 **	0.749 **	0.647 **	0.801 **	0.285	1		
	Mg^{2+}	0.115	0.076	0.319 *	0.007	0.029	0.166	1	
	Ca^{2+}	0.108	−0.034	0.261	−0.045	0.052	0.065	0.551 **	1

1) * 表示 $P<0.05$，* * 表示 $P<0.01$

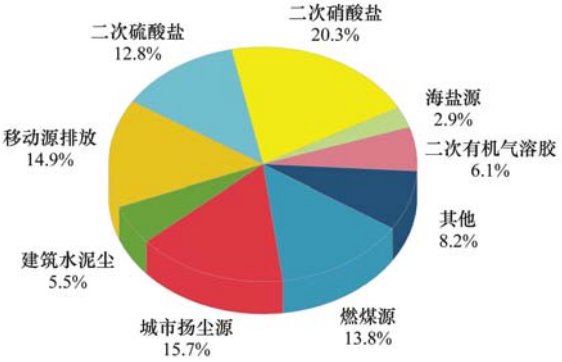

图 5 全年 $PM_{2.5}$ 污染源类解析结果

Fig. 5 Analytical results of $PM_{2.5}$ pollution sources in Yantai City

古东北部途经河北北部，河北东部沿海，后经渤海抵达烟台，对应于轨迹占比 48.68%；还有一部分来自蒙古国中部，途经内蒙古中部、河北北部、东部等地到达烟台，占比 22.37%. 春季(2017 年 3 月)气团主要来自俄罗斯、内蒙古东北部，经东北南部抵达烟台(占比 46.66%)；一部分来自山东东南部沿海经烟台中部抵达监测点，占比 36.67%. 因内蒙古是风沙区域，所以春季可能会受土壤风沙尘的长距离运输. 夏季(2017 年 8 ~9 月) 气团主要来自山东中部进入烟台，轨迹占比 68.75%. 秋季(2017年10月)气团较为分散，占比最大的轨迹

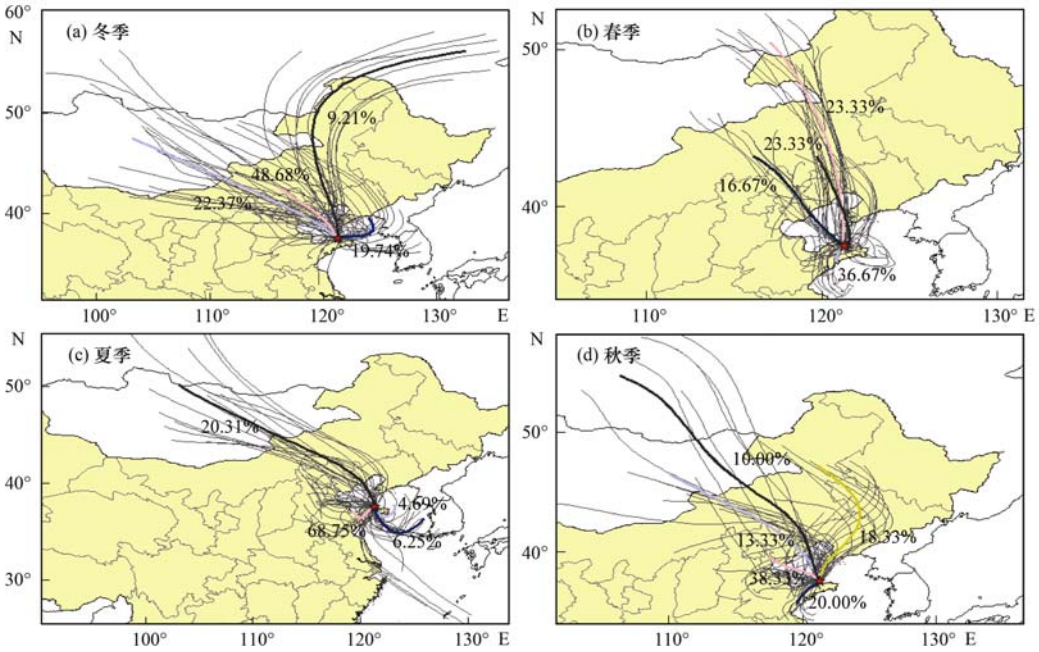

图 6 烟台市四季后向轨迹聚类分析

Fig. 6 Cluster analysis of backward orbits in Yantai City

(38.33%)来自天津市中部经东部沿海抵达烟台；一部分来自俄罗斯途径蒙古国东部、内蒙古和河北东北部，东北南部沿海抵达烟台；一部分从山东东部沿海和中北部抵达烟台.

2.4.2 污染气流潜在源区分析

为对烟台市污染输送源进一步研究，利用 PSCF 对烟台市 $PM_{2.5}$ 进行分析，结果如图 7. 结果显示，冬季 WPSCF 的较大值主要集中在本地. 春季 WPSCF 的较大值主要集中在烟台市的东部(WPSCF > 0.5)，东北部沿海和山东中部；还有一部分来自山东东南部沿海和东部. 夏季 WPSCF 的较大值来自烟台东部沿海(WPSCF > 0.5)，还有一部分来自当地. 秋季 WPSCF 的较大值主要集中烟台市的西部腹地和山东中部(WPSCF > 0.6)；一部分集中在烟台本地；还有一部分在山东东南部和东部. 通过 PSCF 结果可以看到，潜在源区存在明显的季节变化，但也存在长时间影响的潜在源区，如山东中部和东南部沿海在春秋季 PSCF 值均较高；烟台市东部沿海在春夏季影响概率均较高.

3 结论

(1)烟台市 $PM_{2.5}$ 质量浓度在季节变化上呈现冬季(89.45 $\mu g \cdot m^{-3}$) > 春季(76.78 $\mu g \cdot m^{-3}$) > 秋季(64.05 $\mu g \cdot m^{-3}$) > 夏季(32.65 $\mu g \cdot m^{-3}$)的趋势.

(2)颗粒物化学组成方面，NO_3^-、OC、SO_4^{2-}、NH_4^+、EC 和 Si 是 $PM_{2.5}$ 主要组分，水溶性离子占比最大，其次是碳组分(OC、EC)，元素占比最小. 其中水溶性离子质量浓度季节差异明显，NO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度均在冬季最高且液相反应加剧，NO_3^- 在夏季最低，SO_4^{2-} 在秋季最低. OC 和 EC 的相关性在春季最低，表明春季 OC、EC 来源较复杂.

(3)全年源解析贡献大小为二次硝酸盐源(20.3%) > 城市扬尘源(15.7%) > 机动车排放源

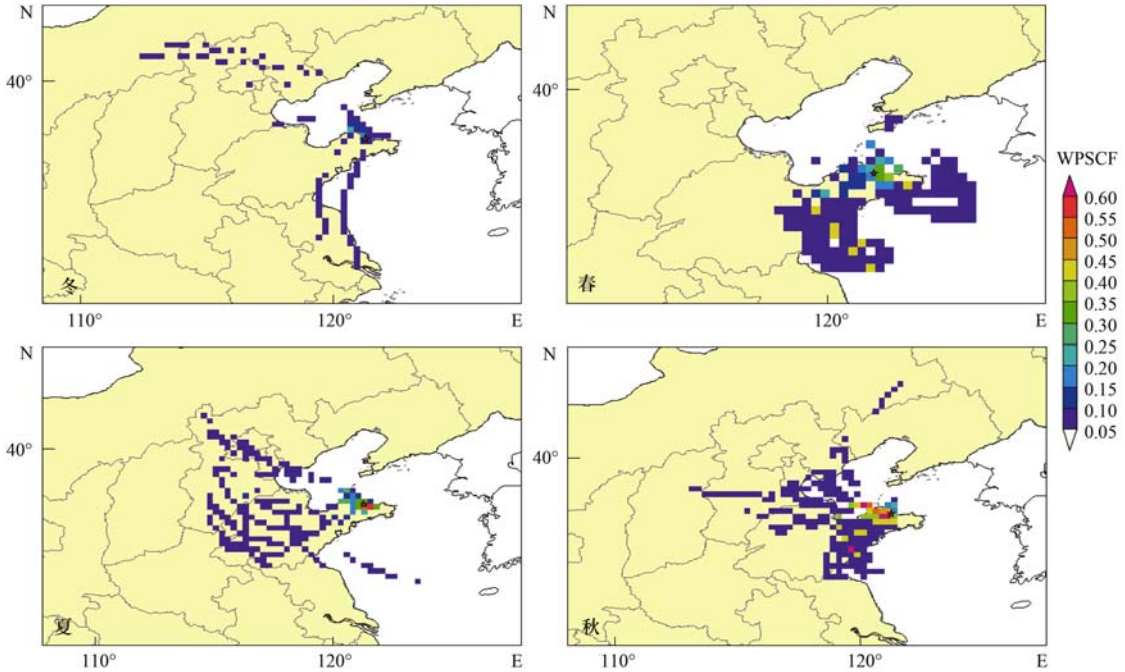

图 7　烟台市四季 $PM_{2.5}$ 的 WPSCF 分布特征

Fig. 7　Distribution characteristics of WPSCF for $PM_{2.5}$ in the four seasons in Yantai City

(14.9%) > 燃煤源(13.8%) > 二次硫酸盐源(12.8%) > SOC(6.1%) > 建筑水泥尘源(5.5%) > 海盐源(2.9%)；从季节差异来看，燃煤源在秋冬季较高，机动车排放在夏季最为突出，二次硫酸盐在夏季最显著.

(4)烟台市气流输送和潜在源区季节变化特征明显，冬季主要受烟台市短距离输送的影响；夏季主要受烟台东部沿海和本地的影响；春秋季主要受山东中部、东南部沿海的区域传输和烟台市本地源的影响.

参考文献：

[1] 肖悦，田永中，许文轩，等. 近 10 年中国空气质量时空分布特征[J]. 生态环境学报，2017，**26**(2)：243-252.
Xiao Y，Tian Y Z，Xu W X，*et al*. Spatiotemporal pattern changes of air quality in China from 2005 to 2015[J]. Ecology and Environmental Sciences，2017，**26**(2)：243-252.

[2] WHO，2018. COP24 Special report：Health & Climate Change [EB/OL]. https://www.who.int/globalchange/publications/COP24-report-health-climate-change/en/. accessed on 5 December 2018.

[3] Deng X J，Tie X X，Wu D，*et al*. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region，China[J]. Atmospheric Environment，2008，**42**(7)：1424-1435.

[4] Xia X，Chen H，Goloub P，*et al*. A compilation of aerosol optical properties and calculation of direct radiative forcing over an urban region in northern China[J]. Journal of Geophysical Research，2007，**112**(D12)：D12203，doi：10.1029/2006JD008119.

[5] 烟台市环境保护局. 烟台市环境保护局 2017 年度政府信息公开工作报告[EB/OL]. http://hbj.yantai.gov.cn/art/2018/3/30/art_23557_1958229.html，2017.

[6] 姜滨，李博，杨冬铭. 烟台市区 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 浓度季节性分布规律研究[J]. 环境科学与管理，2015，**40**(1)：150-152.
Jiang B，Li B，Yang D M. Analysis of PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations in different season Yantai Urban Area [J]. Environmental Science and Management，2015，**40**(1)：150-152.

[7] 胡子超，吴广芬，郭旭，等. 采暖期和非采暖期 $PM_{2.5}$ 污染特征分析——以烟台市为例[J]. 四川环境，2016，**35**(2)：72-75.
Hu Z C，Wu G F，Guo X，*et al*. Pollution characteristics of $PM_{2.5}$ in heating and Non-heating season——take Yantai as an example[J]. Sichuan Environment，2016，**35**(2)：72-75.

[8] 胡子超，吴广芬. $PM_{2.5}$ 污染特征分析及其与气象因子的相关性[J]. 科技通报，2017，**33**(4)：36-39，163.
Hu Z C，Wu G F. The relevance between pollution characteristics of $PM_{2.5}$ and meteorological factor[J]. Bulletin of Science and Technology，2017，**33**(4)：36-39，163.

[9] Hopke P K. Review of receptor modeling methods for source apportionment [J]. Journal of the Air & Waste Management Association，2016，**66**(3)，doi：10.1080/10962247.2016.1140693.

[10] Pant P，Harrison R M. Critical review of receptor modelling for particulate matter：a case study of India [J]. Atmospheric Environment，2012，**49**：1-12.

[11] Lee S，Liu W，Wang Y H，*et al*. Source apportionment of $PM_{2.5}$：comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States [J]. Atmospheric Environment，2008，**42**(18)：4126-4137.

[12] 赵小宁，席冬冬，席奔野，等. 新乡市冬、春季节 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子及重金属的污染特征与源解析[J]. 环境科学学报，2018，**38**(8)：3210-3219.
Zhao X N，Xi D D，Xi B Y，*et al*. The pollutant character and source apportionment of water-soluble ions and heavy metals in $PM_{2.5}$ in winter-spring time of Xinxiang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2018，**38**(8)：3210-3219.

[13] Tian Y Z，Liu J Y，Han S Q，*et al*. Spatial，seasonal and diurnal patterns in physicochemical characteristics and sources of $PM_{2.5}$ in both inland and coastal regions within a megacity in

China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **342**: 139-149.

[14] 蒋永成, 赵天良, 王宏, 等. 福州市 $PM_{2.5}$ 污染过程中大气边界层和区域传输研究[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 347-355.
Jiang Y C, Zhao T L, Wang H, *et al*. Analysis on atmospheric boundary layer and regional transport during $PM_{2.5}$ pollution episodes in Fuzhou[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(2): 347-355.

[15] 张艳, 余琦, 伏晴艳, 等. 长江三角洲区域输送对上海市空气质量影响的特征分析[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(7): 914-923.
Zhang Y, Yu Q, Fu Q Y, *et al*. Impact of the transport of atmospheric pollutants from the Yangtze River Delta on the air quality in Shanghai[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(7): 914-923.

[16] 任传斌, 吴立新, 张媛媛, 等. 北京城区 $PM_{2.5}$ 输送途径与潜在源区贡献的四季差异分析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(9): 2591-2598.
Ren C B, Wu L X, Zhang Y Y, *et al*. Analyze to the seasonal differences of transport pathways and potential source-zones of Beijing Urban $PM_{2.5}$[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(9): 2591-2598.

[17] Zhao P S, Feng Y C, Zhu T, *et al*. Characterizations of resuspended dust in six cities of north China[J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(30): 5807-5814.

[18] 陈魁, 白志鹏. 颗粒物再悬浮采样器研制与应用[J]. 环境工程, 2006, **24**(5): 67-68, 81.

[19] 肖致美, 毕晓辉, 冯银厂, 等. 宁波市环境空气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 来源解析[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(5): 549-555.
Xiao Z M, Bi X H, Feng Y C, *et al*. Source apportionment of ambient PM_{10} and $PM_{2.5}$ in urban area of Ningbo city[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(5): 549-555.

[20] Kong S F, Han B, Bai Z P, *et al*. Receptor modeling of $PM_{2.5}$, PM_{10} and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(20): 4681-4694.

[21] Wu L, Feng Y C, Wu J H, *et al*. Secondary organic carbon quantification and source apportionment of PM_{10} in Kaifeng, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(10): 1353-1362.

[22] 张霖琳, 王超, 朱红霞, 等. 北京混合功能区夏冬季细颗粒物组分特征及来源比较[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 36-41.
Zhang L L, Wang C, Zhu H X, *et al*. Characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in mixed function area during summer and winter, Beijing[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 36-41.

[23] 朱坦, 冯银厂. 大气颗粒物来源解析: 原理、技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012. 15.

[24] Chen L L, Carmichael G R, Hong M S, *et al*. Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea[J]. Journal of Geophysical Research, 1997, **102**(D23): 28551-28574.

[25] Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler R R. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data[J]. Environmental Modelling & Software, 2009, **24**(8): 938-939.

[26] 王郭臣, 王珏, 信玉洁, 等. 天津 PM_{10} 和 NO_2 输送路径及潜在源区研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(12): 3009-3016.
Wang G C, Wang J, Xin Y J, *et al*. Transportation pathways and potential source areas of PM_{10} and NO_2 in Tianjin[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(12): 3009-3016.

[27] Begum B A, Kim E, Jeong C H, *et al*. Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(20): 3719-3724.

[28] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 济南市夏、冬季 $PM_{2.5}$ 中化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4014-4025.
Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al*. Analysis of seasonal variations in chemical characteristics and sources of $PM_{2.5}$ during summer and winter in Ji'nan City[J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4014-4025.

[29] 曹军骥. $PM_{2.5}$ 与环境[M]. 北京: 科学出版社, 2014. 67-154.

[30] 程渊, 吴建会, 毕晓辉, 等. 武汉市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 189-196.
Cheng Y, Wu J H, Bi X H, *et al*. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in ambient $PM_{2.5}$ in Wuhan, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 189-196.

[31] 温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 等. 利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3492-3501.
Wen J, Shi X R, Tian Y Z, *et al*. Analysis of chemical composition of the fine particulate matter in summer in Tianjin city via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)[J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3492-3501.

[32] 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.

[33] Watson J G, Chow J C, Houck J E. $PM_{2.5}$ chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995[J]. Chemosphere, 2001, **43**(8): 1141-1151.

[34] Liu Z R, Xie Y Z, Hu B, *et al*. Size-resolved aerosol water-soluble ions during the summer and winter seasons in Beijing: formation mechanisms of secondary inorganic aerosols[J]. Chemosphere, 2017, **183**: 119-131.

[35] 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京地区大气 $PM_{1.1}$ 中 OC、EC 特征及来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 774-779.
Jiang W J, Guo Z B, Liu F L, *et al*. Characteristics and sources apportionment of OC and EC in $PM_{1.1}$ from Nanjing[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 774-779.

[36] Frka S, Grgic I, Turšič J, *et al*. Seasonal variability of carbon in humic-like matter of ambient size-segregated water soluble organic aerosols from urban background environment[J]. Atmospheric Environment, 2018, **173**: 239-247.

[37] 张彩艳, 吴建会, 张普, 等. 成都市冬季大气颗粒物组成特征及来源变化趋势[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(7): 782-789.
Zhang C Y, Wu J H, Zhang P, *et al*. Particulate composition and source apportionment trends in winter in Chengdu[J]. Reserrch of Environmental Science, 2014, **27**(7): 782-789.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 3
Environmental Science (monthly) Mar. 15, 2019

CONTENTS