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

2020

Vol.41 No.12

第41卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第12期
2020年12月15日

目 次(卷终)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第12期 2020年12月
Vol.41, No.12 Dec., 2020

中原城市冬季两次重污染形成机制及来源

贾佳[1], 丛怡[1], 高清敏[1], 王玲玲[2], 杨静静[3], 张国辉[1]
(1. 郑州航空工业管理学院管理工程学院, 郑州 450046; 2. 河南省生态环境监测中心, 郑州 450046; 3. 郑州航空工业管理学院信息管理中心, 郑州 450046)

摘要: 为揭示郑州市冬季空气污染过程及形成原因,选取郑纺机国控站点为采样点,探讨 2019 年 12 月郑州大气污染物浓度和主要气象参数特征,对比不同污染阶段 $PM_{2.5}$ 水溶性离子、元素和碳质组分浓度变化,并利用空气质量模型模拟结果,分析采样期间污染源排放与区域传输对采样点 $PM_{2.5}$ 质量浓度的贡献. 结果表明,采样期间第一次和第二次重污染形成和消散过程略有差异,分别呈现出"缓慢累积、缓慢清除"和"缓慢积累、快速清除"的特征. 第一次和第二次重污染时段 NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度占 $PM_{2.5}$ 比值达到 41.5% 和 46.2%, OC/EC 比值分别为 4.0 和 4.5,二次气溶胶颗粒的大量生成是两次重污染形成的主要原因. 采样期间本地、东部、南部、西部和北部区域对采样点 $PM_{2.5}$ 浓度贡献占比均值分别为 58.0%、2.4%、6.7%、6.9% 和 12.7%,第一次重污染是本地污染物排放和外来源区域传输共同作用的结果,期间西部和南部区域及外来工业源贡献占比有所升高; 而第二次重污染则主要受到本地大气污染物累积的影响,期间交通源、扬尘源和燃煤源污染贡献骤增,外部区域对采样点 $PM_{2.5}$ 浓度的影响有所减弱.

关键词: $PM_{2.5}$; 重污染; 水溶性离子; CAMx 空气质量模型; 区域传输
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)12-5256-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202003323

Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City

JIA Jia[1], CONG Yi[1], GAO Qing-min[1], WANG Ling-ling[2], YANG Jing-jing[3], ZHANG Guo-hui[1]
(1. School of Management Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China; 2. Department of Ecology and Environment of Henan Province, Zhengzhou 450046, China; 3. Information Management Department, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: To reveal the process and cause of air pollution in winter in Zhengzhou, Zhengfangji Station was selected as the sampling point to discuss the concentration of air pollutants and the characteristics of meteorological parameters in December 2019, in Zhengzhou. The concentration changes in $PM_{2.5}$ water-soluble ions, elements, and carbon components in different pollution stages were compared, and air quality model simulation results were used to analyze emissions from pollution sources and regional transmission during sampling of the $PM_{2.5}$ mass concentration at the sampling point. The results showed that there was a slight difference in the process of formation and dissipation of the first and second heavy pollution occurrences, showing the characteristics of "slow accumulation, slow removal" and "slow accumulation, fast removal", respectively. The mass concentration of NO_3^-, SO_4^{2-}, and NH_4^+ accounted for 41.5% and 46.2% of $PM_{2.5}$, and the OC/EC ratios were 4.0 and 4.5 in the first and second heavy pollution periods, respectively. The formation of secondary aerosol particles was the main reason for the formation of heavy pollution. During the sampling period, the average contributions of local, eastern, southern, western, and northern regions to the $PM_{2.5}$ concentration of the sampling point were 58.0%, 2.4%, 6.7%, 6.9%, and 12.7%, respectively. The first heavy pollution period was the result of combined locally sourced pollutant emission and externally sourced regional transmission, during which the contribution from western and southern regions and external industrial sources increased. The second heavy pollution period was mainly affected by the accumulation of local air pollutants, during which the contribution of traffic, dust, and coal-fired sources increased sharply, and the impact of external areas on the $PM_{2.5}$ concentration of sampling point decreased.

Key words: $PM_{2.5}$; heavy pollution; water-soluble ion; CAMx air quality model; regional transport

近年来,随着我国工业化和城市化进程的加快,以 $PM_{2.5}$ 为特征污染物的区域性复合型空气污染问题日益突出. 大气复合型污染主要表现在 2 个方面:一是在来源方面,多种污染源排放的大气污染物相互叠加,局地、区域和全球污染相互作用[1,2]; 二是在大气理化过程,均相反应和非均相反应相互耦合,局地气象因子与区域天气形势相互影响[3,4]. 其主要结果是重污染之间形成和消散过程不尽相同,不同污染阶段下颗粒物化学组分和污染物来源差异明显[5,6]. 对 $PM_{2.5}$ 污染特征和演变规律进行研究是探讨大气复合污染的重要途径,对污染防控对策的科学设计具有重要意义.

目前已有学者开展了重污染化学组分和来源相关的研究,李令军等[7]指出水溶性二次离子浓度增

收稿日期: 2020-03-31; **修订日期**: 2020-06-16
基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(192102310009); 国家自然科学基金项目(U1904167)
作者简介: 贾佳(1990~),男,博士,讲师,主要研究方向为颗粒物组分、重污染过程分析,E-mail: jasper@zua.edu.cn

幅明显是导致重污染产生的主要原因之一. Gao 等[8]量化了人为排放和气象条件对北京 $PM_{2.5}$ 浓度的影响,指出近年来严格的排放控制措施能够明显降低 $PM_{2.5}$ 中二次组分的浓度,且抑制气候的不利影响,能够减缓重污染的形成. Huang 等[9]和王占山等[10]根据实地观测分析表明,在重污染高浓度维持阶段,SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次离子浓度处于主导地位,在静稳天气背景下由于本地污染物累积的加剧其浓度会进一步升高. 王晓琦等[11]利用 WRF-CAMx 模型得到京津冀与周边省市间的传输矩阵,结果显示跨区域传输和本地污染累积是京津冀地区重污染形成的主要原因. 在此基础上,部分学者针对河南省秋冬季节重污染问题展开了研究,闫广轩等[12]指出郑州市大气中存在较强的 SO_2 和 NO_2 二次转化过程,水溶性离子的主要来源是二次转化过程、化石和生物质燃烧、矿尘、农业活动以及土壤和建筑尘等. 冯丽莎等[13]对河南省 2016 年冬季 3 次重污染进行了分析,指出省外西北路污染物输送、本地污染累积分别是第 1 次和后两次过程形成的主要原因. 王申博等[14]指出来自东北方向污染气团的传输以及本地排放积聚是郑州冬季重污染形成的主要原因,且重污染期间机动车源和燃烧源对 $PM_{2.5}$ 浓度的贡献显著增大. 可见国内外学者已针对河南省重污染气团传输、气象背景等进行了大量的分析,但目前综合利用组分特征、数值模型并结合气象特征来分析河南省冬季重污染过程的研究尚有所欠缺.

2019 年 12 月河南省出现了两次影响范围大、持续时间长的区域性大气重污染过程,而郑州作为污染较重的城市之一,其 12 月个别天数日均 $PM_{2.5}$ 浓度已经超出了 150 $\mu g \cdot m^{-3}$,达到了重度污染的等级,给城市居民的正常生活造成了极为严重的负面影响[15]. 针对河南省冬季重污染依旧频发的现状,本文选取郑州市作为典型城市对其大气重污染特征、形成机制和区域传输特征展开研究,基于 2019 年 12 月现场大气环境颗粒物样品采集和测试分析结果,探讨气象条件在重污染形成和消散过程中的影响机制,分析不同污染阶段下颗粒物水溶性离子组分、元素组分和碳质组分浓度变化特征,并利用空气质量模型进行大气污染物来源解析和区域传输的研究,以期为郑州及河南省重污染防控和环境管理提供科学参考.

1　材料与方法

1.1　样品采集与分析

采样地点位于郑州市金水区红十字血液中心行政楼楼顶处,紧邻郑纺机国控监测站点,距离地面高度约 30 m. 该采样点周边无明显工业大气污染源,属于商业、交通和居民混合区,基本可以代表郑州市主城区的空气质量状况. 采样时段为 2019 年 12 月 2 ~ 26 日,采用 12 h 连续采集方式(09:00 ~ 20:00,晚间 21:00 至次日早晨 08:30,预留 0.5 h 作为换膜时间)对大气环境 $PM_{2.5}$ 样品进行采集,期间未遇到大雨、大雪情况. 采样仪器使用 ZR-3930D 型多通道环境空气颗粒物采样器,采样流量设置为 16.7 $L \cdot min^{-1}$,$PM_{2.5}$ 采样滤膜采用 47 mm 的 Teflon 滤膜和石英滤膜,分别用于颗粒物元素、水溶性离子和碳质组分的测试分析.

采样前,所有采样仪进行流量校正和密封性试验,并将颗粒物采样膜放入恒温恒湿[温度:(20 ± 2)℃,湿度:(40 ± 5)%]洁净室 48 h 以进行平衡,用精密电子天平(型号:Sartorius TB-215D,精度:0.01mg)进行称量,并记录 3 张空白采样膜以校正误差. 采集样品时,需记录温度、相对湿度、气压等气象要素. 采样完成后,同样将采样膜放入恒温恒湿洁净室平衡 48 h,用同一天平进行称量,对采样膜进行称重记录[16,17]. 样品称重后,立即放入聚四氟乙烯塑料袋内密封并将样品滤膜放冰箱中于 4℃保存. 在每次采样以前,对采样泵的流量按规范进行标定,不同采样仪器的采样体积要进行校验,以便对仪器间的系统误差进行校正[18].

元素测试采用耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,7500a,Agilent,安捷伦),测试过程中保证内标元素的试验数据 RSD 值小于 3%,否则对样品进行重复测试. 元素测试成分主要包括:钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、硫(S)、钙(Ca)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、镉(Cd)、锑(Sb)、铈(Ce)、铕(Eu)和铅(Pb)共计 23 种. 离子测试采用离子色谱仪(IC,Metrohm 861 Advanced Compact,瑞士万通),对于高浓度样品,稀释 10 倍后进行测试,测试分析 9 种颗粒物水溶性离子,分别为 NH_4^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 这 5 种阳离子和 SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、F^- 这 4 种阴离子. 截取石英膜进行 OC(有机碳)和 EC(元素碳)的测试,测试采用热-光法碳质分析仪(DRI,Model 2001,美国沙漠研究所). 测试过程中同样对空白膜进行分析,用空白膜的试验结果对采集样品的试验数据进行校正.

1.2　数据收集

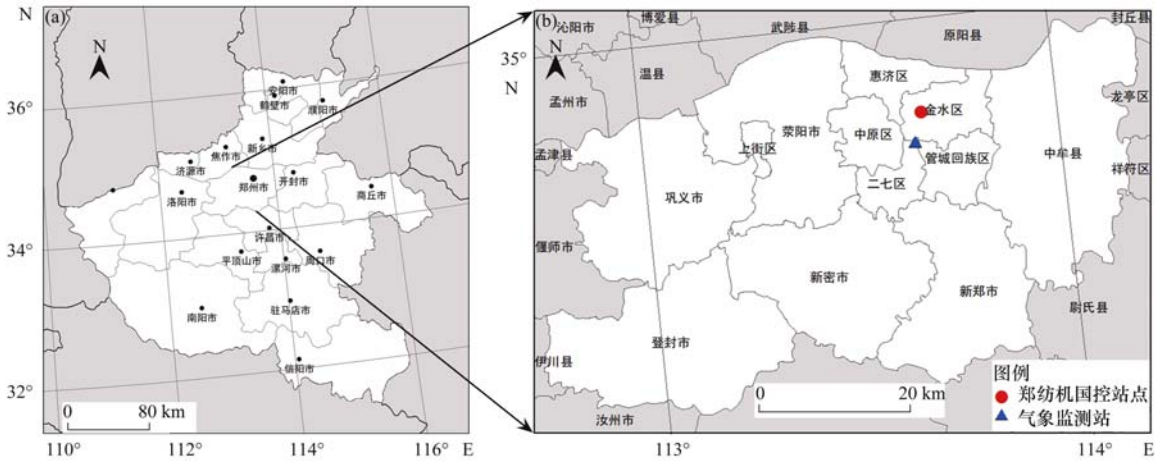
观测数据包括空气质量浓度数据、污染物监测数据和气象参数数据. 逐时的空气质量浓度数据和污染物在线监测数据(包括 $PM_{2.5}$、SO_2、NO_x、CO 和 O_3 等)是从国家环境监测中心郑纺机国控站点

(E113°40′56.55″, N34°48′32.59″)自动获取,数据时间分辨率为 1 h. 气象参数数据获取自河南省空气质量预报系统郑州监测站(E113°41′41.09″, N34°46′8.3532″),包括温度、相对湿度、气压、风速风向和降水等,数据时间分辨率为 1 h. 气象监测站与郑纺机国控站点之间距离约 5 km,使用观测数据对城市空气质量和气象背景变化情况进行分析.

1.3 数值模拟

采用 CAMx(Comprehensive Air Quality Model with Extension,6.0 版本)模型内嵌的颗粒物来源识别 PSAT(Particulate Source Apportionment Technology)来源追踪模块进行郑州及周边城市的空气质量模拟[19]. PSAT 能够针对不同种类的颗粒物,进行不同地区污染源贡献的识别分析,有效追踪排放源对目标区域 $PM_{2.5}$ 的贡献[20]. 气象场模拟采用中尺度天气预报模式 WRF(Weather Research and Forecasting,3.3 版本)[21],初始背景边界条件采用美国国家环境预报中心(NECP)提供的 1°×1°分辨率的全球对流层 FNL 数据集. 模拟地图采用兰波托投影方式,外层模拟区域(D1)分辨率为 27 km×27 km,覆盖我国全部境域;中间层模拟区域(D2)空间分辨率为 9 km×9 km,主要覆盖河南省全境及周边部分省市(包括湖北、安徽、山西、陕西、河北和山东等省份的部分区域);内层模拟区域(D3)空间分辨率为 3 km×3 km,主要覆盖郑州市全境及周边部分县市. 为了研究不同区域污染物排放对郑州市 $PM_{2.5}$ 浓度的影响,本文将除郑州外的河南省其他地市分为 4 个区域:北部区域(焦作、新乡、鹤壁、安阳和濮阳)、西部区域(济源、洛阳和三门峡)、东部区域(开封、商丘和周口)和南部区域(许昌、平顶山、漯河、驻马店、南阳和信阳). 模型模拟时段为 2019 年 12 月 1~31 日,其中选取前 3 d 作为预热而不作模拟结果分析,以减小模式初始值的影响[22].

本文河南省外围源排放清单使用清华大学研发的中国多分辨率 MEIC 清单[23];河南省采用在环境统计数据和污染源普查数据的基础上自下而上建立的河南省大气污染源排放清单,该清单中工业企业能够精确到逐个排口,源分辨率达到乡镇级别,包括 PM_{10}、$PM_{2.5}$、SO_2、NO_x、NH_3、CO 和 VOCs 等多种大气污染物. 清单中污染源可分为 6 类:交通源(机动车尾气排放、非道路移动源排放和道路扬尘)、扬尘源(料堆扬尘、裸地扬尘和建筑扬尘)、燃煤源(燃煤锅炉排放)、工业源(工业企业排放和工艺无组织排放)、居民源(居民散煤燃烧排放、居民生活排放和生物质燃烧)和其他源(溶剂涂料、畜禽牲畜排放和植物 VOCs 排放). 受体点直接选取郑纺机国控站点位置,以进行模型验证和结果分析. CAMx 空气质量模型三层网格嵌套区域如图 1 所示.



(a)中间层模拟区域(D2);(b)内层模拟区域(D3)

图 1 采样点位置和 CAMx 空气质量模型模拟三层嵌套示意

Fig. 1 Location distribution of sampling sites and the triple nesting simulation domain of the CAMx air quality model

1.4 模型验证

通过对比模拟结果与气象参数和在线监测 $PM_{2.5}$、采样点测试所得 SNA(SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+)浓度数据以及其之间的相关关系验证模型模拟性能,引入标准化平均偏差(NMB)、标准化平均误差(NME)和相关系数(RC)这 3 个统计指标. 如表 1 所示,站点 $PM_{2.5}$、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度、气温模拟值和观测值的相关性良好,均在 70.0% 以上. NH_4^+ 相关系数相对较低,与污染源排放清单的不确定性和空气质量模型数值模式中针对重污染时段的二次污染物转化机制有所欠缺有关. 相对湿度模拟值存在小范围低估,而风速模拟值则普遍高于观测值,但两者的变化趋势表现出较好的一致性. 整体分析 $PM_{2.5}$ 浓度模拟误差可能来自于两个方面:① 污染

源排放清单的不确定性，大气污染物排放清单中对排放源时空分配、化学物种分配等过程均会对模型模拟结果产生影响；② WRF-CAMx 模型本身针对重污染时段的二次污染物转化机制有所欠缺，模型不能完全还原大气环境中复杂的气象演变和二次颗粒物化学转化过程，可能造成气象模拟的偏差和 $PM_{2.5}$ 浓度的低估. 综合考虑各项验证指标，本研究所选用的模型以及参数设置模拟效果较好，与其他研究对比[24,25]，模拟误差在可接受范围内，模型结果基本可以反映实际的污染过程.

表 1　模型模拟 $PM_{2.5}$ 浓度、气象参数与监测值统计指标对比/%

Table 1　Comparisons of statistical indicators between the simulated and observed $PM_{2.5}$ and SNA concentrations/%

变量	统计指标		
	NMB	NME	RC
$PM_{2.5}$	−15.3	36.9	76.5
SO_4^{2-}	−7.3	29.9	70.1
NO_3^-	−17.8	31.3	71.4
NH_4^+	−20.2	38.8	61.2
气温	−0.19	0.46	85.0
相对湿度	−4.87	16.67	67.2
风速	25.71	33.75	68.5

2　结果与讨论

2.1　大气污染特征分析

采样期间郑纺机国控站点大气污染物浓度数据和主要气象参数如图 2 所示. 采样期间郑纺机国控站点 $PM_{2.5}$ 平均浓度为 96.2 $\mu g \cdot m^{-3}$，高于环境空气质量标准（GB 3095-2012）二级浓度限值标准. 2019 年 12 月郑州出现了两次持续（超过 8 h）的重污染过程，分别为 12 月 07 日 15:00 ~ 12 月 08 日 13:00（持续 22 h）和 12 月 20 日 23:00 ~ 12 月 26 日 07:00（持续 129 h）（图中采用虚线框表示）. 在 $PM_{2.5}$ 浓度攀升过程中，SO_2 和 O_3 浓度整体呈现出下降趋势，但部分时段有所反复；在 $PM_{2.5}$ 浓度骤降过程中，O_3 浓度反而有所升高. 根据采样期间 $PM_{2.5}$、SO_2、NO_2 和 O_3 浓度变化趋势分析，除了 $PM_{2.5}$ 与 NO_2 外（重污染时段相关性为 0.65），其他污染物两两之间相关性并不明显.

采样期间郑州重污染时段典型气象要素特征为低风速、高湿度和能见度差，低风速（重污染时段风

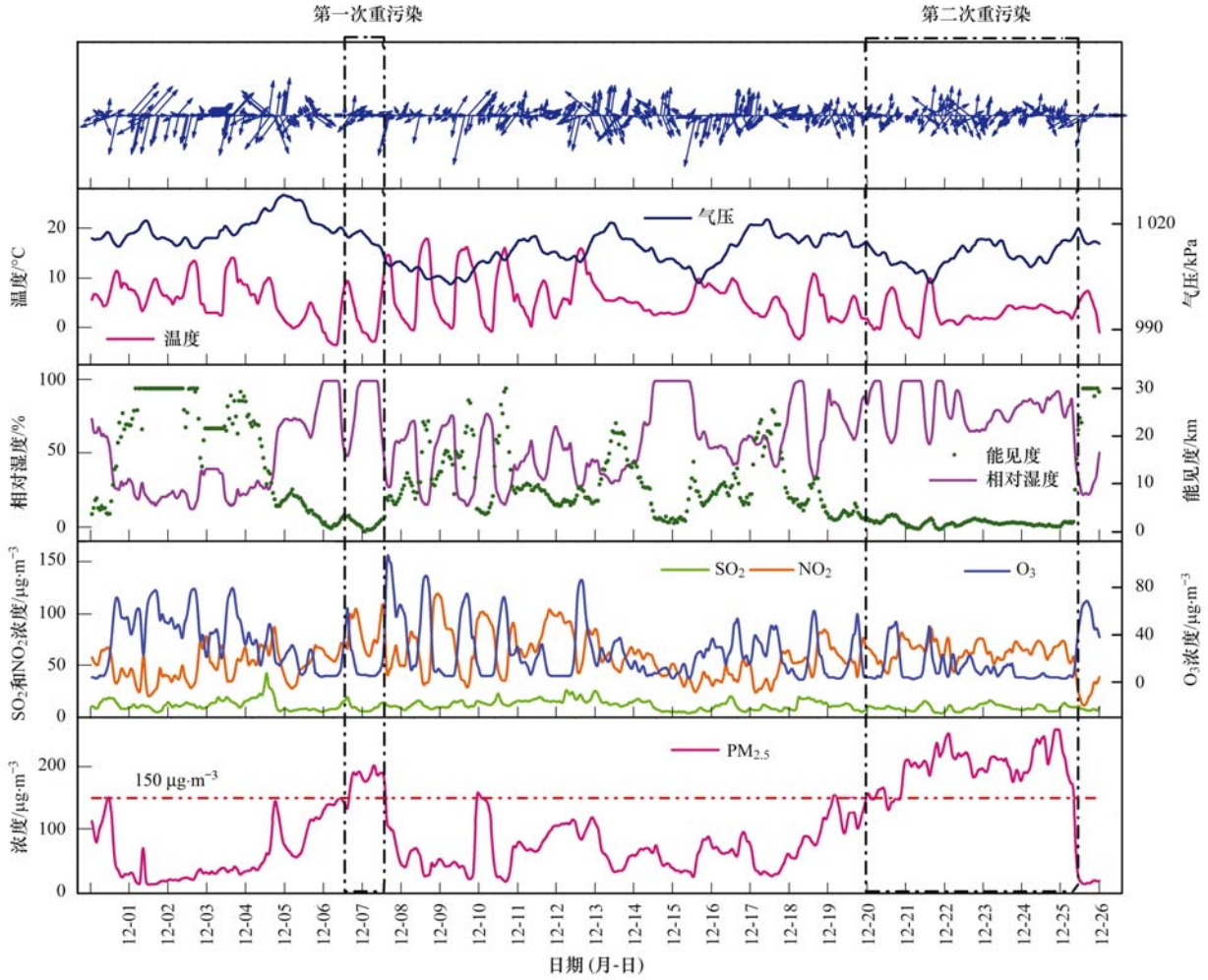
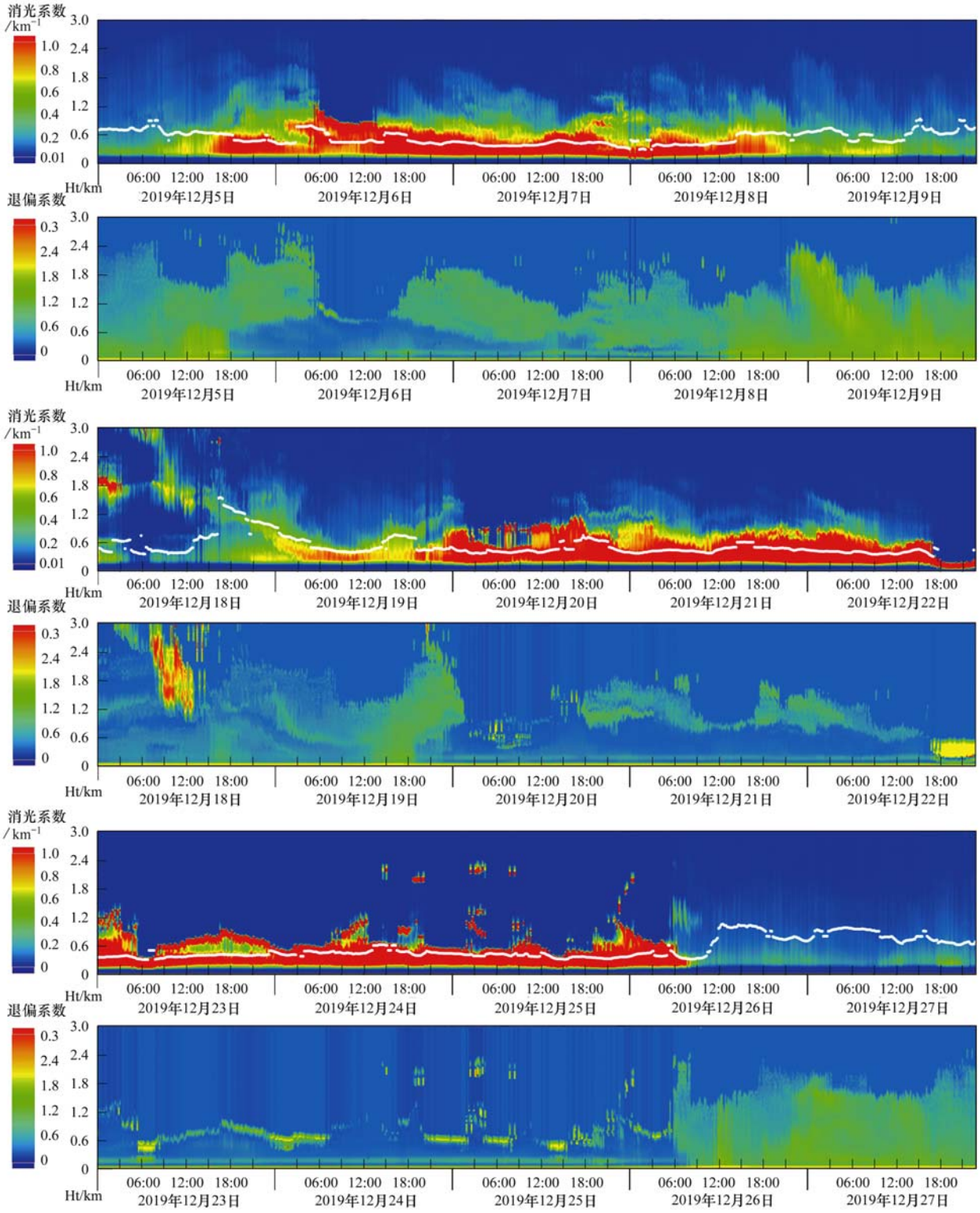


图 2　采样期间郑州大气污染物浓度数据和主要气象参数示意

Fig. 2　Air pollutant concentration data and meteorological parameters of Zhengzhou during the sampling period

速均值为 1.4 m·s^{-1},非重污染时段为 1.9 m·s^{-1})限制了大气污染物的向外扩散,有利于局地污染物的不断累积. 同时,高湿度(重污染时段相对湿度均值为 81.6%,非重污染时段为 51.4%)则促进了气溶胶颗粒的吸湿性增长和质量浓度的增加,增强气溶胶颗粒的散射效应,降低到达地面的太阳辐射量,并使得大气边界层下沉,形成稳定的边界层条件,抑制污染物扩散,进而加剧重污染[26,27].

图 3 为采样期间部分时段河南省省中心站激光雷达垂直观测消光系数、退偏系数和边界层高度,图 4 为采样期间部分时刻空气实时监测 $PM_{2.5}$ 浓度空间分布和气象背景. 对比两次重污染过程,郑州 12

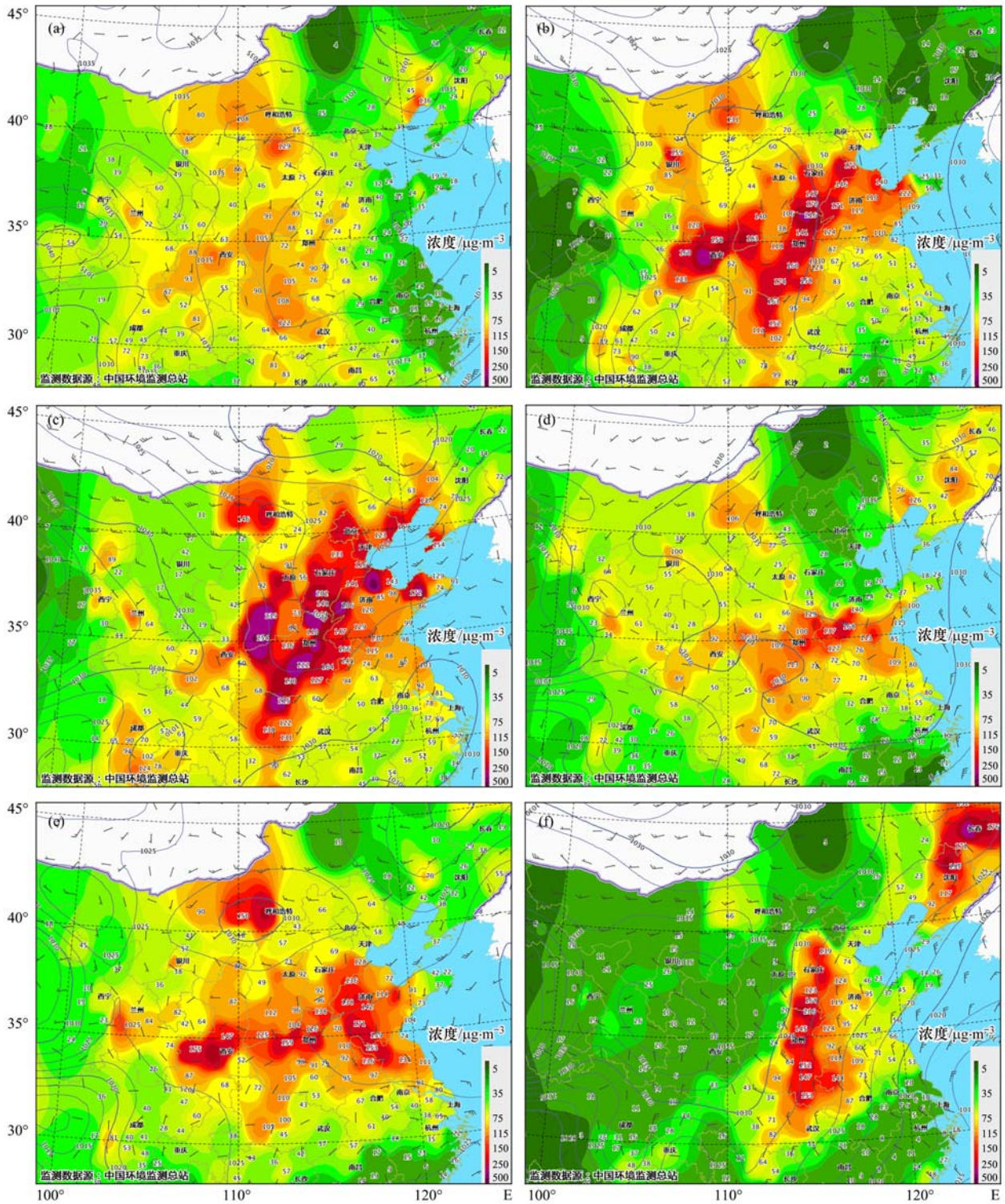


纵轴 Ht 表示边界层高度

图 3 郑州 12 月重污染期间激光雷达垂直观测消光系数和退偏系数示意

Fig. 3 Extinction and depolarization coefficients for lidar vertical observation during heavy pollution in Zhengzhou in December

月份两次重污染形成阶段气象背景较为相似，均是以弱南风和静风为主，受到高压底部和低压均压场的控制，期间等压线分布较为稀疏[图 4(a)和图 4(d)]，为重污染的形成创造了有利的外部条件. 此阶段，近地面 500 m 消光系数能够达到 0.8 km^{-1} 以上，退偏振比系数低于 0.4，呈现出以细颗粒物为主的污染累积特征. 累积阶段初期(06 日和 19 日)，边界层高度明显降低，持续静稳条件不利于天气尺度扰动的发展，使近地面大气垂直和水平扩散能力减弱，从而造成污染物的局地累积. 此外，两次重污染都呈现出“缓慢积累”的迹象，$PM_{2.5}$ 浓度“攀爬”过程较为明显，从中度污染逐步演变到重度污染的



(a)12 月 6 日 11:00；(b)12 月 07 日 15:00；(c)12 月 08 日 13:00；(d)12 月 19 日 23:00；(e)12 月 20 日 23:00；(f)12 月 26 日 06:00

图 4　两次重污染期间部分时刻空气实时监测 $PM_{2.5}$ 浓度空间分布

Fig. 4　Spatial distribution of $PM_{2.5}$ concentration in real-time air monitoring at typical time during the two heavy pollution periods

时间跨度都达到了 26 h 以上,展现出典型的局地大气污染物缓慢累积的特征. 但两次重污染累积阶段亦有些许的差异,对于第一次重污染过程,郑州重污染的形成与西部和南部污染气团的扩散移动有一定的关联,同时受到外部污染传输和本地污染累积的联合作用; 而对于第二次重污染的形成则与本地相对湿度升高,O_3 浓度骤降,近地面细颗粒物浓度持续增长有关,主要受到本地污染物集聚的影响.

郑州 12 月两次重污染消散阶段则明显不同. 第一次重污染消散阶段边界层高度并未有明显变化,本地温度并未降低反而有所提升,说明本次污染消散的主要原因并非是高压过境所带来的剧烈冷风,而与郑州周边风向由南风转变为西风有关,在持续西风的影响下,近地面气流水平扩散强度有所提升[图 4(c)],本地重污染气团缓慢向山东半岛方向移动,此时段相对湿度的降低也在一定程度上抑制了部分二次化学反应的发生[28],但对区域污染的清除效果相对有限,之后的一段时间内郑州周边部分地区仍旧呈现出大气重度污染的情况,且 12 月 10 日部分时刻郑州本地出现了污染的反弹,第一次重污染过程呈现出典型的"缓慢积累、缓慢清除"特征[29]. 而对于第二次重污染消散阶段, 26 日中原地区转为冷高压前部,边界层高度明显抬升,受大陆高压迅速南下和冷空气的影响,本地气压变化幅度增大,风向转为以西风和西北风为主,且风速瞬间升高,郑州市周边区域等压线分布更为密集[图 4(f)],近地面消光系数骤然降低,气流扩散扰动剧烈,冷空气带来的西北气流对区域污染物有明显的清除作用,重污染于短时间内全部散去,且未出现明显的污染反弹现象,本次污染显现出典型的"缓慢积累、快速清除"特征.

2.2 $PM_{2.5}$组分变化特征分析

本文根据空气质量评价标准采样时段划分为良时段、轻度污染时段、中度污染时段和重度污染时段,分别对应 $PM_{2.5}$浓度($\mu g \cdot m^{-3}$)均值范围为 35 ~ 75、75 ~ 115、115 ~ 150 和大于 150,以对比不同污染时段 $PM_{2.5}$组分浓度变化特征. 为了更全面了解郑州两次重污染过程 $PM_{2.5}$组分浓度的变化趋势,选取第一次和第二次重污染时段及重污染前 1 d、重污染后 1 d 采样点的水溶性离子、元素和碳质组分质量浓度日均值进行对比. 并根据采样时间将样品划分为昼间样品(09:00 ~ 21:00)和夜间样品(21:00 ~ 次日 09:00),对重污染时段昼间和夜间颗粒物组分质量浓度进行对比.

采样期间 $PM_{2.5}$颗粒物中水溶性离子组分和碳质组分质量浓度均值如表 2 所示. 采样期间总水溶性离子平均质量浓度为 49.7 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中 NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度之和占到 $PM_{2.5}$ 浓度的 36.8%,而这一比例在重污染时段则达到了 46.0%. 两次重污染前 1d 都呈现出风速降低和相对湿度升高的趋势,营造出潮湿、无风的静稳背景,刺激 SO_2 水相氧化反应[30]和 NO_x 异构水解反应[31]的发生,且气态前体物易于在近地面累积并与 NH_3 充分混合,致使 NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 离子浓度持续升高. 在第一次和第二次重污染前 1 d,SNA 浓度占比分别达到 42.7% 和 43.7%,随着污染加剧,SNA 质量浓度持续增长,表明大气环境中二次无机离子浓度暴发性增长是郑州冬季大气重污染形成的主要原因之一. 采用硫氧化速率(SOR)和氮氧化速率(NOR)衡量 SO_2 到 SO_4^{2-} 和 NO_x 到 NO_3^- 的转化程度. 随着污染等级的升高,SOR 和 NOR 数值也在逐步增大(重污染时段 SOR 和 NOR 分别是良时段的 2.6 倍和 3.0 倍),大气光催化氧化作用愈发强烈,促使二次气溶胶颗粒的生成,同样可以判断重污染过程的形成与 SO_2 和 NO_2 的二次转化密不可分. 两次重污染期间夜间 SOR 整体高于昼间,而昼间 NOR 则相对较高,主要原因在于 12 月份郑州冬季夜间更高的相对湿度为 SO_2 在云雾液滴中通过非均相反应生成 SO_4^{2-} 提供了液相环境和更多的反应介质,而白天更为充分的光照条件和富氨环境则促使 NO_x 易于与 OH 自由基通过光化学反应生成 HNO_3 进而与 NH_4^+ 离子结合形成二次气溶胶[32]. 重污染过后,随着相对湿度的降低和风速的提升,NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 离子浓度呈现出明显的下降趋势. 采样期间 NO_3^- 浓度整体高于 SO_4^{2-},与郑州近年来已开展的散煤双替代工程有关,随着汽车保有量的增加,机动车污染源对区域大气重污染的贡献将会持续增长. 由于采样点周边居民相对较为密集,两次重污染期间 Cl^- 和 Mg^{2+} 离子浓度的升高与周边居民燃煤供暖及生物质燃烧有关. Ca^{2+} 作为土壤扬尘特征元素,第一次重污染期间其浓度并未明显变化,而第二次重污染期间 Ca^{2+} 浓度则显著升高,分析其原因可能在于第一次重污染形成过程中外来污染传输有明显的贡献,而本地污染物集聚则是第二次重污染形成主导因素,造成周边施工现场和扬尘排放对采样点 $PM_{2.5}$浓度的较高贡献. 同样,第二次重污染 K^+ 浓度的迅速激增也与本地燃煤供暖造成的污染物集聚有关.

采样期间总碳(TC)平均浓度为 31.2 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中 OC 和 EC 质量浓度占比分别为 24.5% 和 6.5%. OC 和 EC 的相关性从一定意义上可以反映

两者来源之间的关系[33]. 第一次和第二次重污染时段 OC/EC 比值分别为 4.0 和 4.5,分别是采样期间均值的 1.3 和 1.5 倍,大气重污染过程中存在明显的二次有机气溶胶污染. 冬季燃煤供暖带来了较多的一次有机碳和元素碳的排放,同时大量 VOCs 前体物的产生为二次有机碳(SOC)的生成提供了有利条件. 随着污染等级的升高,TC 浓度占比也在不断攀升,进一步说明二次有机气溶胶的产生与两次重污染的形成密不可分. 第一次和第二次重污染期间昼间 OC/EC 比值都高于夜间,其原因在于采样期间昼间多为晴朗天气,充足的光照刺激大气氧化活性促使高沸点 SOC 的生成.

表 2　采样期间 $PM_{2.5}$ 颗粒物中水溶性离子组分和碳质组分质量浓度/μg·m^{-3}

Table 2　Mass concentration of water-soluble ion and carbon components of $PM_{2.5}$ particles during the sampling period/μg·m^{-3}

项目		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	OC	EC
第一次重污染时段	重污染前 1 d	0.3	1.3	4.3	0.1	24.5	0.0	3.2	10.8	15.0	36.3	10.5
	重污染期间均值	0.2	1.2	4.4	0.4	33.7	0.0	3.7	15.8	22.7	52.2	13.1
	重污染时段昼间均值	0.2	1.1	3.9	0.4	30.4	0.0	3.5	15.0	23.8	55.0	12.6
	重污染时段夜间均值	0.2	1.2	4.8	0.4	36.9	0.0	3.8	16.6	21.6	54.9	13.6
	重污染后 1 d	0.2	1.3	2.6	0.1	16.0	0.1	3.8	6.9	16.4	23.4	6.8
第二次重污染时段	重污染前 1d	0.5	1.4	3.5	0.8	27.8	0.1	4.6	10.3	20.4	27.9	7.2
	重污染期间均值	0.7	2.6	6.0	0.8	43.8	0.2	6.4	17.4	30.7	51.9	11.8
	重污染时段昼间均值	0.7	2.0	6.1	0.8	43.2	0.1	4.6	15.8	29.2	53.3	11.5
	重污染时段夜间均值	0.7	3.1	6.0	0.9	44.3	0.2	7.8	18.7	31.9	50.7	12.0
	重污染后 1 d	0.3	1.0	2.9	0.7	9.8	0.1	1.8	4.5	9.5	17.4	4.7
重度污染时段均值		0.6	2.4	5.9	0.7	43.6	0.1	5.9	17.3	30.3	53.5	12.3
中度污染时段均值		0.2	1.5	3.8	0.3	26.6	0.1	4.0	10.0	19.4	37.1	9.8
轻度污染时段均值		0.5	1.3	3.2	0.5	17.3	0.1	3.2	6.7	12.3	21.1	5.9
良时段均值		0.2	0.6	1.7	0.3	5.5	0.0	1.6	3.1	5.2	7.0	2.5
采样期间均值		0.3	1.3	3.2	0.4	19.2	0.1	3.2	8.0	14.0	24.5	6.4

采样期间 $PM_{2.5}$ 颗粒物中元素组分质量浓度均值如表 3 所示. 根据采样测试结果显示,$PM_{2.5}$ 中元素组分平均浓度均值为 17.8 μg·m^{-3},占 $PM_{2.5}$ 质量分数为 17.9%,而重度污染时段元素组分浓度占比则降低为 16.1%,尽管矿物尘对 $PM_{2.5}$ 浓度有所贡献,但并非是重污染形成的主要原因. 对于典型扬尘特征元素 Ca 和 Al,第一次重污染过程其浓度略有下降,而第二次重污染时段 Ca 和 Al 浓度则明显高出,是非重度污染时段浓度的 2.5 和 2.8 倍,可能与此阶段本地污染累积的加剧有关. 相似的规律同样存在于 Fe、As、Bi、Mg、Sn 和 V 等元素组分. 重污染期间昼间 Ca、Al 和 Mg 浓度明显高于夜间,与昼间采样点周边建筑工地工作强度更高有关. 采样点附近并未有明显工业污染源,推测 Fe 元素可能来自于建筑工地的钢筋用材或周边汽车维修店面[34]. K 和 Na 元素与采样点周边冬季居民燃煤供暖及可能存在的垃圾废料偷烧现象有关,且此类矿物质元素夜间浓度明显高于昼间. 因此,机动车尾气、居民燃煤供暖、建筑扬尘和生物质燃烧等多种排放源都对采样点大气污染产生了一定的贡献.

表 3　采样期间 $PM_{2.5}$ 颗粒物中元素组分质量浓度[1)]/μg·m^{-3}

Table 3　Mass concentration of element composition of $PM_{2.5}$ particles during the sampling period/μg·m^{-3}

项目		Al	As	Bi	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Na	Sb	Sn	Ti	V
第一次重污染时段	重污染前 1 d	2.6	0.7	0.4	8.5	0.1	0.0	0.2	2.1	8.0	0.6	0.1	0.1	0.0	0.1
	重污染期间均值	2.5	0.8	0.6	6.2	0.1	0.0	0.0	2.6	2.6	0.4	0.1	0.0	0.0	0.6
	重污染时段昼间均值	2.3	0.7	0.6	5.8	0.1	0.0	0.0	2.5	2.3	0.4	0.1	0.0	0.0	0.5
	重污染时段夜间均值	2.7	0.8	0.7	6.5	0.1	0.0	0.0	2.8	2.8	0.5	0.1	0.0	0.0	0.6
	重污染后 1 d	1.1	0.3	0.8	7.6	0.0	0.1	0.7	1.3	5.2	0.1	0.1	0.7	0.0	0.1
第二次重污染时段	重污染前 1 d	1.1	2.1	1.2	8.0	0.1	0.0	1.0	0.7	8.1	0.0	0.5	0.7	0.0	0.0
	重污染期间均值	5.4	1.6	2.2	9.4	0.1	0.5	1.1	3.3	3.7	1.3	0.3	1.6	0.3	0.6
	重污染时段昼间均值	6.4	3.0	4.3	10.2	0.1	0.3	1.4	2.9	5.4	0.6	0.0	2.0	0.0	0.3
	重污染时段夜间均值	4.3	0.4	0.5	7.9	0.1	0.6	0.8	3.7	2.3	1.8	0.5	1.2	0.6	0.9
	重污染后 1 d	1.5	1.1	0.5	4.5	0.0	0.1	0.3	0.8	1.8	0.3	0.1	0.8	0.2	0.2
重度污染时段均值		5.5	1.5	2.1	8.2	0.1	0.4	1.0	3.5	3.3	1.2	0.2	1.4	0.3	0.7
中度污染时段均值		1.4	0.7	0.6	5.1	0.1	0.0	0.5	3.2	4.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0
轻度污染时段均值		2.7	0.9	1.8	2.4	0.0	0.2	1.0	1.7	2.4	0.5	0.2	2.0	0.2	0.3
良时段均值		1.6	0.3	1.2	0.8	0.0	0.1	0.2	1.0	1.1	0.4	0.0	1.0	0.1	0.2
采样期间均值		2.8	0.8	1.5	4.5	0.1	0.2	0.6	1.9	3.1	0.6	0.1	1.2	0.1	0.3

1)浓度均值低于 0.1 μg·m^{-3} 的 Ag、Ba、Be、Cd、Co、Ni、Pb、Mn、Sb、Sr 和 Zn 等元素并未于表中列出

2.3 $PM_{2.5}$区域传输和来源分析

本文基于 CAMx-PSAT 模型模拟得到不同区域大气污染物排放对采样点 $PM_{2.5}$浓度的贡献,如图 5 所示. 模拟结果显示,采样期间本地 $PM_{2.5}$浓度贡献占比最高(日均值为 58.2%),与郑州冬季静稳天气频次增多有关. 对于第一次重污染阶段,本地贡献(60.3%)略有增加,而西部区域和南部区域对站点 $PM_{2.5}$浓度的贡献相较于非重污染时段更高,与重污染形成过程有明显的西部气团缓慢东移、南部气团向北缓慢扩散输送的现象有关,进一步说明第一次重污染过程不仅受本地排放源以及气象条件的影响,区域传输贡献也是第一次重污染形成的重要因素之一; 而对于第二次重污染阶段,本地污染贡献(73.6%)骤增,外部区域对采样点 $PM_{2.5}$浓度的贡献则都有明显降低,呈现出典型的局地污染集聚特征,与此阶段区域逆温天气频率增高,促使污染物在低层大气中累积而不易扩散有关,进一步说明第二次重污染形成主要受本地大气污染物累积的影响. 外部输送气团中,随着污染等级的升高,北部区域贡献占比有所降低,主要原因在于冬季郑州大气污染的消散主要依赖于高压过境所带来的剧烈北风,而污染阶段则主要是以静风或弱南风为主; 东部区域贡献相对较低,也是与郑州冬季主导风向有关.

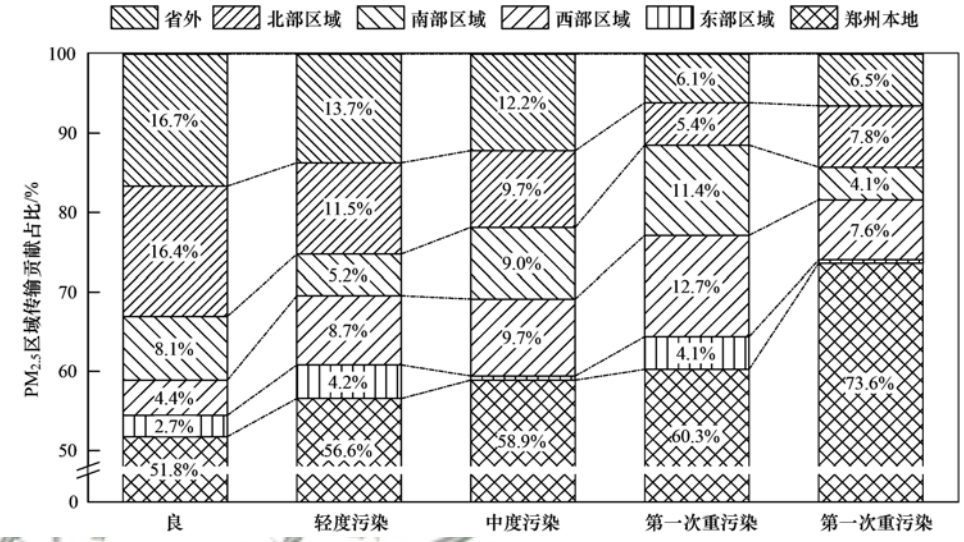


图 5 采样期间区域传输对采样点 $PM_{2.5}$浓度的贡献占比示意

Fig. 5 Proportion of regional transmission to $PM_{2.5}$ concentration at sampling point during sampling period

采样期间各类源大气污染物排放对采样点 $PM_{2.5}$浓度贡献占比如图 6 所示. 模拟结果显示,采样期间影响最为明显的大气污染源分别为交通源(贡献占比均值为 29.5%)、扬尘源(25.5%)、燃煤源(20.9%)和居民源(12.8%). 采样点周边老城区道路较为狭窄,机动车怠速拥挤现象严重,且周边

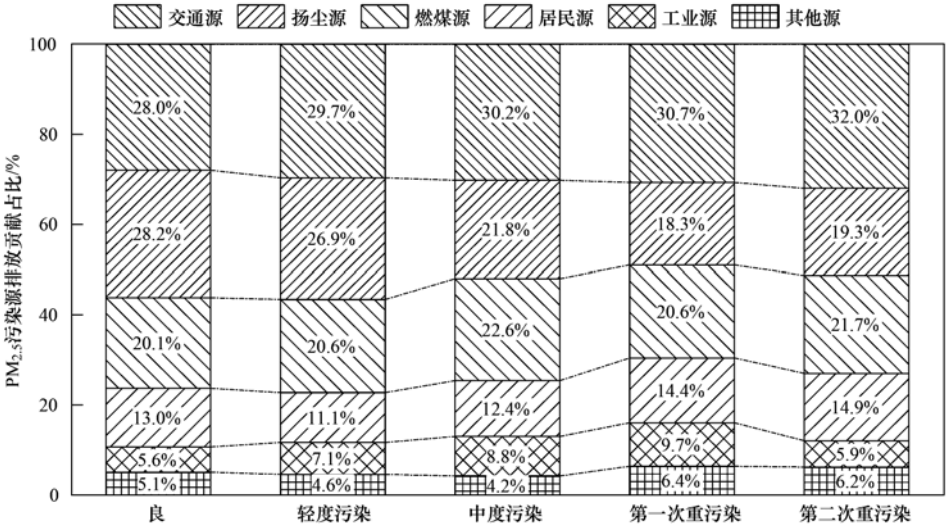


图 6 采样期间各污染源大气污染物排放对采样点 $PM_{2.5}$浓度贡献占比示意

Fig. 6 Proportion of air pollutant emissions of each pollution source to $PM_{2.5}$ concentration at the sampling point during the sampling period

医院、商圈和汽车维修店面较为密集，机动车活动频繁，交通源贡献率呈现出随着污染等级升高而增大的趋势，与重污染时段 NO_3^- 离子浓度骤增有关；扬尘源则呈现出相反的变化趋势，原因在于采样期间两次重污染主要是以细颗粒气溶胶集聚形成，而扬尘源排放污染物中粗颗粒占比相对较高；采样时段正值郑州冬季燃煤供暖高峰时期，煤炭消耗量高，采样点周边有学校和居民区的分布，存在一些小型燃煤锅炉，燃煤源成为 $PM_{2.5}$ 污染的第三主要来源，且随着污染加剧其贡献占比同样有所升高，与重污染时段颗粒物离子浓度特征相关；除此之外，近年来郑州主城区居民散煤治理已取得扎实的成效，且秋冬季节严格控制了柴火燃烧现象，因此居民源对城区 $PM_{2.5}$ 浓度贡献相对较低.

对比采样期间两次重污染，第一次重污染时段工业源占比略高，而第二次重污染时段燃煤源、交通源贡献更为明显，分析其原因可能与以下两点有关：一是第一次重污染受区域传输影响明显，气团流动可将城区以外工业企业大气污染物的排放输送至采样点附近，而第二次重污染时段近地面气团流动强度减弱，采样点周边交通源、燃煤源排放的污染物无法向外扩散而在本地不断累积；二是第二次重污染时段相对湿度略高于第一次重污染时段，且昼间光照强度更为充分，更有利于 SO_2 和 NO_x 发生化学反应生成二次气溶胶颗粒，而交通源和燃煤源作为最为重要的 SO_2 和 NO_x 污染物来源，其对 $PM_{2.5}$ 浓度贡献占比相对有所升高.

3　结论

(1)2019 年 12 月郑州发生了两次重污染，其形成阶段都伴随着边界层高度降低、近地面消光系数高、退偏系数低、相对湿度骤升等现象，呈现出以细颗粒物为主的区域性大气复合污染特征. 第一次重污染形成受到外部污染传输和本地污染累积的联合作用，其消散效果相对有限；而第二次重污染的形成则主要是本地污染物集聚所致，且在高压过境西北气流影响下快速消散.

(2)重污染期间 SNA 浓度占比达到 46.0%，郑州市两次重污染过程的形成都与 SO_2 和 NO_2 的二次转化造成 SNA 浓度的暴发性增长密不可分，且 NO_3^- 浓度整体高于 SO_4^{2-}. 随着污染等级的升高，SOR、NOR 数值和 OC/EC 比值都有所增加，而矿物尘对 $PM_{2.5}$ 浓度的贡献则略有降低. 两次重污染期间 Ca^{2+}、K^+ 离子浓度及 Ca、Al 元素浓度变化特征与重污染形成机制的差异有关，而采样点周边活动强度变化、气象条件因素等是造成昼间、夜间组分浓度差异的主要原因.

(3)探究采样期间区域传输和污染源排放对采样点周边 $PM_{2.5}$ 浓度的贡献. 第一次重污染的形成是本地源污染物排放和外来源区域传输共同作用的结果；而第二次重污染则主要受到本地大气污染物累积的影响. 采样期间影响最明显的大气污染源为交通源、扬尘源和燃煤源，与采样点周边机动车活动频繁、建筑工地施工、冬季居民燃煤供暖等因素有关. 两次重污染时段由于重污染形成机制和二次反应强度的不同，不同污染源贡献占比有所差异.

参考文献：

[1] Li X, Gao Z Q, Li Y B, *et al*. Meteorological conditions for severe foggy haze episodes over north China in 2016-2017 winter [J]. Atmospheric Environment, 2019, **199**: 284-298.

[2] 王彤, 华阳, 许庆成, 等. 京津冀郊区站点秋冬季大气 $PM_{2.5}$ 来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1035-1042.
Wang T, Hua Y, Xu Q C, *et al*. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Suburban area of Beijing-Tianjin-Hebei region in Autumn and Winter[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1035-1042.

[3] Xiang Y, Zhang T S, Liu J G, *et al*. Atmosphere boundary layer height and its effect on air pollutants in Beijing during winter heavy pollution[J]. Atmospheric Research, 2019, **215**: 305-316.

[4] 张晗宇, 温维, 程水源, 等. 京津冀区域典型重污染过程与反馈效应研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(4): 1209-1220.
Zhang H Y, Wen W, Cheng S Y, *et al*. Study on typical heavy pollution process and feedback effect in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(4): 1209-1220.

[5] 徐冉, 张恒德, 杨孝文, 等. 北京地区秋冬季大气污染特征及成因分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3405-3414.
Xu R, Zhang H D, Yang X W, *et al*. Concentration characteristics of $PM_{2.5}$ and the causes of heavy air pollution events in Beijing during Autumn and Winter[J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3405-3414.

[6] 周静博, 段菁春, 王建国, 等. 2019 年元旦前后石家庄市重污染过程 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 39-49.
Zhou J B, Duan J C, Wang J G, *et al*. Analysis of pollution characteristics and sources of $PM_{2.5}$ during heavy pollution in Shijiazhuang city around New Year's Day 2019 [J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 39-49.

[7] 李令军, 王占山, 张大伟, 等. 2013～2014 年北京大气重污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 27-35.
Li L J, Wang Z S, Zhang D W, *et al*. Analysis of heavy air pollution episodes in Beijing during 2013-2014 [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 27-35.

[8] Gao M, Liu Z R, Zheng B, *et al*. China's emission control strategies have suppressed unfavorable influences of climate on wintertime $PM_{2.5}$ concentrations in Beijing since 2002 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, **20**(3): 1497-1505.

[9] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al*. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, **514**(7521): 218-222.

[10] 王占山, 李云婷, 孙峰, 等. 2014 年 10 月上旬北京市大气重污染分析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(6): 1654-1663.
Wang Z S, Li Y T, Sun F, *et al*. Analysis on heavy air pollution in Beijing in early October, 2014 [J]. China Environmental

Science, 2015, **35**(6): 1654-1663.

[11] 王晓琦, 郎建垒, 程水源, 等. 京津冀及周边地区 $PM_{2.5}$ 传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(11): 3211-3217.
Wang X Q, Lang J L, Cheng S Y, *et al*. Study on transportation of $PM_{2.5}$ in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) and its surrounding area[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(11): 3211-3217.

[12] 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 等. 郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1545-1552.
Yan G X, Zhang J W, Lei H J, *et al*. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Zhengzhou[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1545-1552.

[13] 冯丽莎, 宋攀, 田力, 等. 河南 3 次重污染天气过程的气象条件诊断及传输影响分析[J]. 气象与环境科学, 2020, **43**(1): 104-113.
Feng L S, Song P, Tian L, *et al*. Meteorological condition diagnosis and transmission impact analysis of three heavy pollution processes in Henan province[J]. Meteorological and Environmental Sciences, 2020, **43**(1): 104-113.

[14] 王申博, 余雪, 赵庆炎, 等. 郑州市两次典型大气重污染过程成因分析[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(7): 2425-2431.
Wang S B, Yu X, Zhao Q Y, *et al*. Analysis of the formation of two typical atmospheric heavy pollution episodes in Zhengzhou, China[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(7): 2425-2431.

[15] Sulong N A, Latif M T, Khan M F, *et al*. Source apportionment and health risk assessment among specific age groups during haze and non-haze episodes in Kuala Lumpur, Malaysia[J]. Science of the Total Environment, 2017, **601-602**: 556-570.

[16] 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.

[17] 张晗宇, 程水源, 姚森, 等. 2016 年 10 ~ 11 月期间北京市大气颗粒物污染特征与传输规律[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 1999-2009.
Zhang H Y, Cheng S Y, Yao S, *et al*. Pollution characteristics and regional transport of atmospheric particulate matter in Beijing from October to November, 2016[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 1999-2009.

[18] Wang X Q, Wei W, Cheng S Y, *et al*. Source estimation of SO_4^{2-} and NO_3^- based on monitoring-modeling approach during winter and summer seasons in Beijing and Tangshan, China[J]. Atmospheric Environment, 2019, **214**: 116849.

[19] Jia J, Cheng S Y, Liu L, *et al*. An integrated WRF-CAMx modeling approach for impact analysis of implementing the emergency $PM_{2.5}$ control measures during red alerts in Beijing in December 2015[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, **17**(10): 2491-2508.

[20] Zhang H Y, Cheng S Y, Wang X Q, *et al*. Continuous monitoring, compositions analysis and the implication of regional transport for submicron and fine aerosols in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2018, **195**: 30-45.

[21] Mohan M, Sati A P. WRF model performance analysis for a suite of simulation design[J]. Atmospheric Research, 2016, **169**: 280-291.

[22] Liu H L, Zhang M G, Han X, *et al*. Episode analysis of regional contributions to tropospheric ozone in Beijing using a regional air quality model[J]. Atmospheric Environment, 2019, **199**: 299-312.

[23] 吕喆, 魏巍, 周颖, 等. 2015 ~ 2016 年北京市 3 次空气重污染红色预警 $PM_{2.5}$ 成因分析及效果评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 1-10.
Lü Z, Wei W, Zhou Y, *et al*. Cause and effect evaluation of $PM_{2.5}$ during three red alerts in Beijing from 2015 to 2016[J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 1-10.

[24] 高爽, 伯鑫, 马岩, 等. 基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1575-1584.
Gao S, Bo X, Ma Y, *et al*. CALPUFF modeling of the influence of typical industrial emissions on $PM_{2.5}$ in an urban area considering the SOA transformation mechanism[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1575-1584.

[25] 张冲, 郎建垒, 程水源, 等. 2016 年京津冀地区红色预警时段 $PM_{2.5}$ 污染特征与浓度控制效果[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3397-3404.
Zhang C, Lang J L, Cheng S Y, *et al*. Characteristics of $PM_{2.5}$ pollution and the efficiency of concentration control during a red alert in the Beijing-Tianjin-Hebei region, 2016[J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3397-3404.

[26] Liu X G, Li J, Qu Y, *et al*. Formation and evolution mechanism of regional haze: a case study in the megacity Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(9): 4501-4514.

[27] Zhang H Y, Cheng S Y, Yao S, *et al*. Multiple perspectives for modeling regional $PM_{2.5}$ transport across cities in the Beijing-Tianjin-Hebei region during haze episodes[J]. Atmospheric environment, 2019, **212**: 22-35.

[28] Tao M H, Chen L F, Li R, *et al*. Spatial oscillation of the particle pollution in eastern China during winter: Implications for regional air quality and climate[J]. Atmospheric Environment, 2016, **144**: 100-110.

[29] 关攀博, 周颖, 程水源, 等. 典型重工业城市空气重污染过程特征与来源解析[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(1): 31-40.
Guan P B, Zhou Y, Cheng S Y, *et al*. Characteristics of heavy pollution process and source appointment in typical heavy industry cities[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(1): 31-40.

[30] 李友平, 周洪, 张智胜, 等. 成都市城区 $PM_{2.5}$ 中二次水溶性无机离子污染特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4439-4445.
Li Y P, Zhou H, Zhang Z S, *et al*. Pollution characteristics of secondary water-soluble inorganic ions of $PM_{2.5}$ in urban Chengdu, China[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4439-4445.

[31] Li W J, Li H, Li J J, *et al*. TOF-SIMS surface analysis of chemical components of size-fractioned urban aerosols in a typical heavy air pollution event in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **69**: 61-76.

[32] 赵雪艳, 杨文, 王静, 等. 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[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1052-1061.
Zhao X Y, Yang W, Wang J, *et al*. 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[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1052-1061.

[33] Ogundele L T, Owoade O K, Olise F S, *et al*. Source identification and apportionment of $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5\text{-}10}$ in iron and steel scrap smelting factory environment using PMF, PCFA and UNMIX receptor models[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, **188**(10): 574.

[34] 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.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2020

CONTENTS