

## 摘要

细粒子(空气动力学直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ 的大气颗粒物)是其他污染物进入人体的载体,能够被吸入肺泡并直接进入血液严重危害人体健康。它是城市大气数量巨大、成分复杂、性质多样的、危害最大的一种污染物,也是影响我国城市空气质量的首要污染物。因此,弄清细粒子在城市中的来源及各来源所占比例,对于防治颗粒物污染是一个非常重要又复杂的课题,也是近十多年来国内外大气颗粒物的研究领域的重要内容之一。

本文以成都市为例,污染重点实验室在2007年对成都市的3个区域的冬夏平均细粒子进行了监测,并得出了成都市冬夏平均各个站点 $\text{PM}_{2.5}$ 成分谱数据。分析方法引用了化学质量平衡CMB、因子分析理论、主成分分析、粗集理论等,经过了模型的比选,本文采用了美国环保署受体模型中的因子分析理论,采用了正交矩阵因子分析(positive Matrix Factorization)的方法,并通过美国环保署最新的PMF3.0软件实现对城市细颗粒物的解析,得出了源解析结果。并采用了SPSS For Window软件对源类进行了共线性问题分析,有效的验证了源分类的合理性。

通过使用正交矩阵因子(positive Matrix Factorization)分析的方法对城市的细粒子颗粒物进行解析,对比成都市2008年采用的化学质量平衡方法得出了城市的源解析结果,为城市的环保部门进行环境管理提供了理论支持,为城市进行颗粒物细粒子的污染控制指明了方向。

**关键词:** 细粒子, 化学质量平衡, 正交矩阵因子分析, 源解析, 共线性

## Abstract

PM<sub>2.5</sub> (The particle diameter of aerodynamics  $\leq 2.5\mu\text{m}$ ) is the resource acceptor by which other contaminations come into the bodies. It may be absorbed by alveolus, then it endanger our health by entering the blood. It is a kind pollutant in the urban atmospheric which is in a huge number with complex elements and diverse nature and is the most harmful. It also the chief pollution of the cities in our country. Therefore, to find out the apportion of the resource and the proportion of the element in atmosphere Source Apportionment is complex and important task to prevent the pollution of the Particle. It is also the one of the important realm of the Particle study in recent years.

It is cited the instance of chengdu in 2007, The laboratory of the contamination had inspected the concentration of three areas in chengdu. It take example for PCA、CMB、FA、RS theories. Through the comparison of the theories, as apportioned the resource in the centre of the chengdu adopting the F actor Theory, then used the PMF Method. It was calculated by PMF3.0 soft in this article. It was obtained the result of the apportionment of the chengdu. It is also analysed the collinearity diagnostic of the resource, validate the reasonable resource sorts.

It was gained the result of the resource apportionment of the chengdu by using the PMF method, compared with the CMB. This supplied the theory for the environmental agency in chengdu. It point out the direction of control the PM<sub>2.5</sub>.

**Key Words :** PM<sub>2.5</sub> CMB PMF resource apportionment collinearity diagnostic

---

# 西南交通大学

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权西南交通大学可以将本论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复印手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1. 保密 ，在 年解密后适用本授权书；
2. 不保密  使用本授权书。

（请在以上方框内打“√”）

学位论文作者签名：陈涛  
日期：2009.5.30

指导老师签名：

  
日期：09.5.31.

## 西南交通大学学位论文创新性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立进行研究工作所得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

本学位论文的主要创新点如下：

1、本次论文采用了正交因子分析方法（PMF）对成都市的中心城区进行了重新解析，对比采用化学质量平衡的方法（CMB），得出了城市的细粒子源解析结果。

2、本文采用了 SPSS For Window 软件对源的共线性进行了分析，验证了源分类的合理性。

学位论文作者签名：陈涛

日期：2009.5.30

# 第1章 绪论

## 1.1 研究意义

PM<sub>2.5</sub> (空气动力学直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ 的大气颗粒物)指的是悬浮在大气中的液态或固态粒子。它是城市大气数量巨大、成分复杂、性质多样的、危害最大的一种污染物,也是影响我国城市空气质量的首要污染物,该污染物是113个重点城市在2005年达到阶段目标,2010年全面达标的最大障碍。细颗粒物是其他污染物进入人体的载体,能够被吸入肺泡并直接进入血液严重危害人体健康<sup>[1]</sup>。有关研究表明,在常规污染物中,颗粒物对人类的死亡率的危害最大,根据人类的寿命期望<sup>[2]</sup>,如果每一年平均转化为PM<sub>2.5</sub>没有超过 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,在30岁的成年人中寿命的潜在增加值为一个月或者多至两年。细粒子也是影响大气能见度的一个重要因素。光波在大气中传播时,因受到气溶胶和气体分子的散射和吸收而削弱,从而导致大气能见度的下降。有资料<sup>[3]</sup>显示PM<sub>2.5</sub>在 $8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,城市上空的能见度有明显的区别。因此,弄清大气颗粒物在城市中的来源及各来源所占比例,对于防治颗粒物污染是一个非常重要又复杂的课题,也是近十多年来国内外大气颗粒物的研究领域的重要内容之一。

## 1.2 研究背景

对于大气颗粒物源解析的研究工作,国外开展得比较早,各种分析技术、源解析方法发展比较成熟,而国内在这方面的的工作虽起步较晚,2000年以前我国以控制大颗粒物(TSP)为主,2000年后以控制小颗粒物(PM<sub>10</sub>)为主,因为小颗粒物对人体健康危害更大。环境管理部门在大小颗粒物控制模式的转变过程中,需要搞清楚不同源类对大小颗粒物贡献及变化规律,提出对不同源类可行的控制措施。因此有必要同步开展TSP、PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>的来源解析研究。随着人们对环境问题和自身健康的越来越关注,应把研究重点转向对大气中PM<sub>2.5</sub>污染物的源解析。因此研究空气污染各个组成所占的比重具有重要的意义。

### 1.3 国内外研究现状

源解析技术的发展始于以排放量为基础的扩散模型<sup>[4]</sup>（源模型）。扩散模型可以很好地建立起有组织排放的烟尘源和工业粉尘源与大气环境质量之间的定量关系，从而为治理有组织排放源提供了科学依据。但是扩散模型无法应用于源强难以确定的开放源。Blifford 和 Meeker 首先把着眼点由排放源转移到了受体（即受体污染影响的某一局部大气环境），通过分析在受体采集的颗粒物样品推断颗粒物的来源，随后逐步形成了通过对大气颗粒物环境和源样品的化学或显微分析确定各类污染源对受体贡献的一系列的源解析技术。研究可吸入颗粒物的来源是对其有针对性控制的基础，也是作战略性决策的依据。

20 世纪 60 年代 Blifford 和 Meeker 首先提出了受体模型<sup>[5]</sup>。通过测定和研究颗粒物排放源和环境空气受体中颗粒物的物理和化学特性，定性识别对受体有贡献的污染源并定量计算各污染源的分担率。它较扩散模式大大简化，自问世以来得到了迅速的发展其中以化学一统计学方法发展最为成熟，主要包括化学质量平衡法(chemical mass balance, CMB)和多元统计法。多元统计法又包括因子分析法(factor analysis, FA)、多元线性回归法(multiple linear regression, MLR)和富集因子法(enrichment factor, EF)等。常见的因子分析法有主因子分析(principal factor analysis, PFA)和目标转移因子分析(target transformation factor analysis, lvrFA)。

美国 1995 年采用化学质量平衡<sup>[6]</sup>的方法对科罗拉多大峡谷区域的  $PM_{2.5}$  进行了的解析得出了，区域的  $PM_{2.5}$  主要污染源为：机动车尾气、植物燃烧、以及地质材料的结论，并得出了区域内  $PM_{2.5}$  的 46%主要来自机动车尾气，另外在夏天中  $PM_{2.5}$  的 21%来自农业耕地，在冬天居民的可燃木头和煤是  $PM_{2.5}$  的主要污染源，占据了空气的 11%。

新西兰克莱斯特彻奇市在 2004 年做出了源解析<sup>[7]</sup>的结果是：木材和煤的燃烧是马来酸中最主要的贡献源，并探测出了在冬季浓度高，而在夏季浓度低的结论。通过用总的探测数据收集以及分析系统得出  $PM_{2.5}$  在冬季要比在夏季稍微高一点点，这两个季节都在大约在 0.5%左右，最高的百分比是在冬季为 1.4%。

从 1970 年代起，颗粒物污染防治就是我国环境空气污染防治工作的重点之一。但近十年来我国尘污染控制的重点主要是有组织排放的烟源和工业粉

尘源，通过扩散模型建立这两类排放源与大气环境质量之间的定量关系，经历了浓度控制法<sup>[9]</sup>、P 值控制法和总量控制等几个阶段。由于大气颗粒物的来源非常复杂，既有人为源又有天然源，既有有组织排放源又有无组织开放源，显然只建立烟源和工业粉尘源与大气环境质量之间的定量关系是不全面的，由此做出的污染控制决策也带有一定的片面性。

## 1.4 研究方法

本文以颗粒物污染防治重点实验室对成都市中心城区的监测的数据为基础，并采用正交矩阵因子分析方法<sup>[26]</sup>(Positive Matrix Factorization, PMF)对城市的源成分谱进行了重新解析，对比采用化学质量平衡(CMB)的解析方法，得出城市细粒子的主要来源。

## 1.5 技术路线

根据研究的内容，本文的技术路线如下图 1-1 所示：

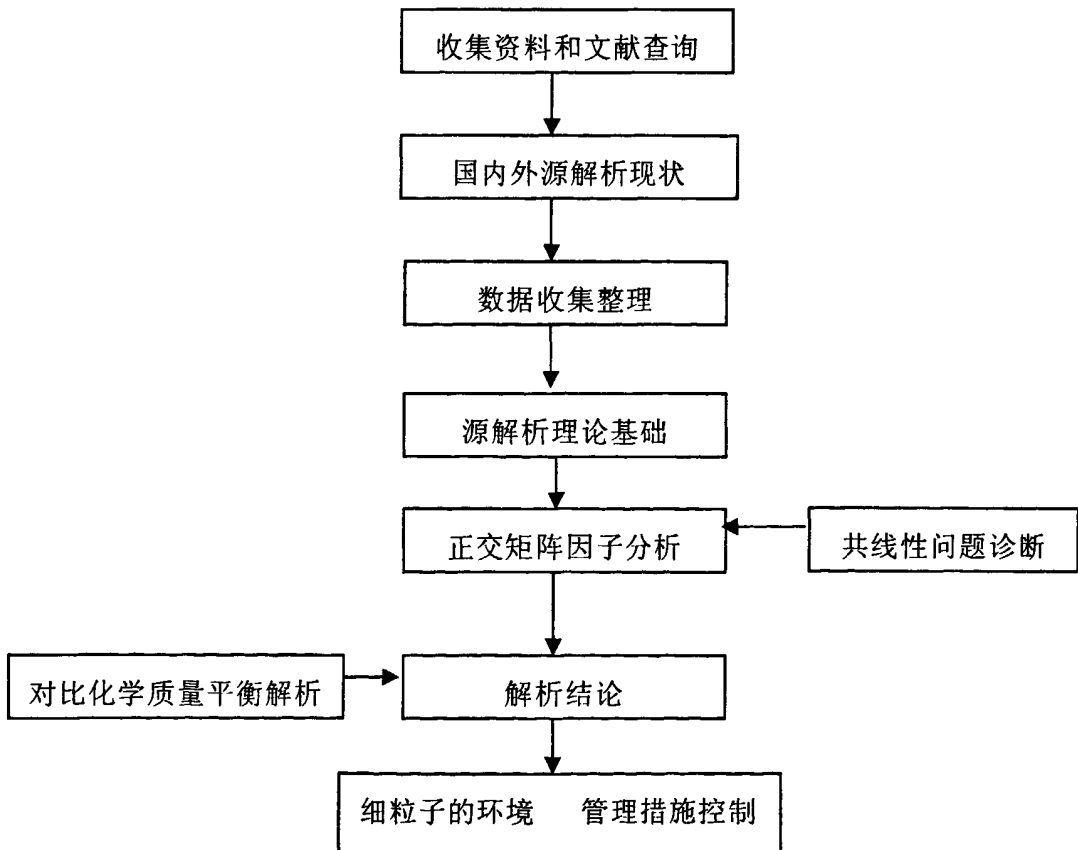


图 1-1 细粒子源解析技术路线

## 第2章 细粒子源解析的理论基础

大气颗粒物的研究始于以排放量为基础的扩散模型<sup>[1]</sup>（源模型），后逐渐将着眼点从由排放源转移为受体，当今运用最为广泛的是受体模型解析技术，受体模型因不要求对污染源进行详细调查，也不依赖于气象资料和气溶胶在大气中的特性参数，而只需直接利用受体的监测结果推断污染物的来源，因而受体模型技术已作为源解析的一种重要手段被广泛应用。受体模型的理论基础主要有：化学质量平衡<sup>[10]</sup>、因子分析<sup>[11]</sup>、遗传算法<sup>[12]</sup>、粗集理论<sup>[13]</sup>、多元线性回归<sup>[14]</sup>、主成分分析<sup>[15]</sup>、正交矩阵因子分析<sup>[25]</sup>、Unmix模型<sup>[16]</sup>，具体如下：

### 2.1 化学质量平衡 CMB 基本理论

化学质量平衡法<sup>[17]</sup>的基本原理是质量守恒，并假设大气中颗粒物的组分与排放源颗粒物元素成分呈线性组合。通过采样分析测得的空气中元素*i*质量浓度为 $d_i$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。若已知某排放源*k*所排放颗粒物中元素*i*的质量分数为 $X_{ik}$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ )，则*k*源在空气中占有的量 $g_k$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )应满足：

$$d_i = \sum_{k=1}^P X_{ik} g_k$$

选择所测定的*m*个元素可建立*m*个方程(1)。只要 $m \geq P$ ，就可解出一组 $g_k$ ，即各排放源的贡献大小。根据最小二乘原理，应使得目标函数

$$Q = \sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \sum_{i=1}^m (d_i - \sum_{j=1}^P X_{ij} g_j)^2 = \min, \text{ 得到一对称系数矩阵, 然后解此对称矩}$$

阵即可得到各源贡献率。

假设存在着对受体中的大气颗粒物有贡献的若干源类(*j*)，则CMB理论<sup>[18]</sup>的使用前提条件为：(1)各源类所排放的颗粒物的化学组成有明显的差别；

(2)各源类所排放的颗粒物的化学组成相对稳定；(3)各源类所排放的颗粒物之间没有相互作用，在传输过程中的变化可以被忽略。那么在受体上测量的总物质浓度*C*就是每一源类贡献浓度值的线性加和；(4)元素的个数必须大于等于源的个数，(5)测样方法的误差时随机的，符合正态分布。

$$C = \sum_{j=1}^J S_j \quad (2-1)$$



式中：C — 受体大气颗粒物的总质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$S_j$  — 每种源类贡献的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

J — 源类的数目， $j = 1, 2, \dots, J$ 。

如果受体颗粒物上的化学组份 i 的浓度为  $C_i$ ，那么公式 (2-1) 可以写成：

$$C = \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j \quad i = 1, 2, \dots, I, \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (2-2)$$

式中： $C_i$  — 受体大气颗粒物中化学组份 i 的浓度测量值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$F_{ij}$  — 第 j 类源的颗粒物中化学组份 i 的含量测量值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$S_j$  — 第 j 类源贡献的浓度计算值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

J — 源类的数目；

I — 化学组份的数目。

只有当  $i \geq j$  时，方程组 (2-2) 的解唯一。源类 j 的分担率为：

$$\eta = S_j / C \times 100\% \quad (2-3)$$

### 2.1.1 CMB 模型的算法

CMB 方程组的算法主要有以下几种：

(1) 示踪元素法 (the tracer solution)

(2) 线性规划法 (the linear programming solution)

(3) 普通加权最小二乘法 (the ordinary weighted least squares solution with or without an intercept)

(4) 岭回归加权最小二乘法 (the ridge regression weighted least squares solution with or without an intercept)

(5) 有效方差最小二乘法 (the effective variance least squares solution with or without an intercept)

目前 CMB 模型最常采用的算法是有效方差最小二乘法，因为有效方差最小二乘法提供了计算源贡献  $S_j$  和  $S_j$  的误差  $\sigma_y$  的实用方法。有效方差最小二乘法实际上是对普通加权最小二乘法的改进，即使加权的化学组份测量值与计算值之差的平方和最小：

$$m^2 = \sum_{i=1}^I \frac{\left( C_i - \sum_{j=1}^J \sigma_{F_{ij}} \cdot S_j \right)^2}{V_{eff,i}} \quad \text{最小} \quad (2-4)$$

有效方差  $V_{eff,i} = \sigma_{c_i}^2 + \sum_{j=1}^J \sigma_{F_{ij}}^2 \cdot S_j^2$  为权重值。 (2-5)

式中： $\sigma_{c_i}$ —受体大气颗粒物的化学组份测量值  $C_i$  的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\sigma_{F_{ij}}$ —排放源的化学组份测量值  $F_{ij}$  的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{g}$ ；

$\sigma_{S_j}$ —源的化学组份贡献计算值的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

有效方差最小二乘法在实际运算中采用迭代法，即在前一点迭代计算的  $S_j$  的基础上再来计算一组新的  $S_j$  值。具体算法如下：

CMB 方程组的矩阵形式：

$$C = F S \quad (2-6)$$

$i \times 1$      $i \times j$      $j \times 1$

设上标  $K$  表示第  $K$  步迭代的变量值。

① 设源贡献初始值为零

$$S_j^k = 0 \quad j=1, 2, \dots, J \quad (2-7)$$

② 计算有效方差和矩阵  $V_{eff,i}$  的对角线上的分量，所有的非对角线上的分量都等于零

$$V_{eff,i}^k = \sigma_{c_i}^2 + \sum (S_j^k)^2 \cdot \sigma_{F_{ij}}^2 \quad (2-8)$$

③ 计算  $S_j$  的第  $K+1$  步迭代的值

$$S_j^{k+1} = \left( F^T (V_e^k)^{-1} F \right)^{-1} F^T (V_e^k)^{-1} C \quad (2-9)$$

④ 如果公式 (3.10) 中的结果大于 1% 的话，那么执行上一步迭代，如果小于 1% 的话，终止该算法。

若  $|S_j^{k+1} - S_j^k| / S_j^{k+1} > 0.01$  返回第二步

$$\text{若 } |S_j^{k+1} - S_j^k| / S_j^{k+1} \leq 0.01 \quad \text{到第五步} \quad (2-10)$$

⑤ 计算  $\sigma_{S_j}$  的第 K+1 步迭代的值。

$$\sigma_{S_j} = \left[ \left( F^T (V_e^{k+1})^{-1} F \right)_{jj}^{-1} \right]^{1/2} \quad j=1 \cdots J \quad (2-11)$$

上述公式中：

$C = (C_1 \cdots C_i \cdots C_I)^T$  第 i 个化学组份的  $C_i$  的列矢量；

$S = (S_1 \cdots S_j \cdots S_J)^T$  第 j 种排放源类的贡献计算值  $S_j$  的列矢量；

$F = F_{ij}$   $I \times J$  阶的源成分谱的  $F_{ij}$  矩阵；

$V = V_{eff,i}$  有效方差的对角矩阵。

以上算法表明：应用有效方差最小二乘法<sup>[19]</sup>求解 CMB 模型时，模型的输入数为：受体化学组份浓度谱的测量值  $C_i$  和  $C_i$  的标准偏差  $\sigma_{C_i}$ ；源成份含量谱的测量值  $F_{ij}$  和  $F_{ij}$  的标准偏差  $\sigma_{F_{ij}}$ 。模型的输出参数是：源贡献计算值  $S_j$  和  $S_j$  的标准偏差  $\sigma_{S_j}$ ；源的化学组份贡献计算值  $S_{ij}$  和  $S_{ij}$  的标准偏差  $\sigma_{S_{ij}}$ 。该算法提供了求解源贡献值  $S_j$  和  $S_j$  误差  $\sigma_{S_j}$  的实用方法。源贡献值误差  $\sigma_{S_j}$  反映了所有输入模型的源成分谱与受体化学成分谱的测量值按权重大小的误差积累，对精度高的化学组份比精度低的化学组份给出的权重大。

如果：

(1) 当  $\sigma_{F_{ij}} = 0$  时，有效方差最小二乘解法即普通加权最小二乘法；

(2) 当  $\sigma_{F_{ij}} = C$  (常数) 时，有效方差最小二乘解法即为不加权最小二乘法；

(3) 化学组份的数目等于源的数目 ( $I = J$ ) 时，并且每种源类选择的化学组份是单一的，那么有效方差最小二乘解法即属于标识组份解法；

(4) 当矩阵  $(F^T (V_e^k)^{-1} F)$  重写成  $(F^T (V_e^k)^{-1} F - \phi I)$ ， $\phi$  为非零数，取名为稳

定参数,  $I$  等于单位矩阵, 这种解法称之为岭回归解法。但是岭回归解法实际上等于改变源成分谱测量值, 直到共线性消失。所以说利用岭回归解法求得的源贡献值实际上已经不能反映源对受体贡献的真实情况, 所以实用价值不大。

### 2.1.2 CMB 模型模拟优度的诊断技术

CMB 模型是线性回归模型。使用线性回归模型时一般需要考虑: 回归推断的估算值与实测值的偏离, 偏离程度一般用残差<sup>[20]</sup>来检验; 另外对回归推断有大影响的参数是哪些, 影响程度如何衡量。解决上述问题的数学方法一般称之为回归诊断技术。在本研究中为了验证源贡献估算值的有效性和 CMB 模型拟合的优良程度, 选择了下列回归诊断技术对回归结果进行检验。

- (1) 源贡献值拟合优度的诊断技术;
- (2) 源的不定性和相似性组的诊断技术;
- (3) 化学组份浓度计算值拟合优度的诊断技术;
- (4) 其他诊断技术。

### 2.1.3 源贡献值拟合优度的诊断技术

源贡献计算值是 CMB 模型的主要输出项。源贡献计算值应该具有以下三种基本特征: (1) 各源类贡献计算值之和应该近似等于受体上总质量浓度的测量值。(2) 源贡献计算值不应该是负值, 因为负的源贡献值没有物理意义。但是在线性回归计算中, 如果有两类或两类以上的源的成分谱相近或成比例 (所谓共线), 源贡献值就有可能出现负值。(3) 源贡献计算值的标准偏差反映了受体浓度测量值和源成分谱测量值的精度。根据统计学原理, 源贡献值的真值在一倍标准偏差内的分布概率大约为 66%, 在两倍标准偏差内的分布概率大约为 95%。因此把两倍或三倍的标准偏差作为源贡献值的检出限。如果 CMB 模型计算的源贡献值小于该贡献值的标准偏差的话, 那么这个源贡献值就不能被检出。根据上述考虑源贡献值拟合优度用下列回归诊断技术来检验:

- (1) T—统计 (TSTAT)

$$TSTAT = S_j / \sigma_{S_j} \quad (2-12)$$

TSTAT 是源贡献计算值  $S_j$  和  $S_j$  的标准偏差  $\sigma_{S_j}$  的比值。据前所述, 源贡献值的检出限应该是源贡献值的标准偏差的两或三倍。因此, 如若  $TSTAT <$

2.0, 表示源贡献值低于它的检出限, 说明拟合效果不好。反之, 如若  $TSTAT \geq 2.0$  说明拟合效果好。

(2) 残差平方和 ( $\chi^2$  或  $x^2$ )

$$\chi^2 = x^2 = \frac{I}{I-J} \sum_{i=1}^I \left[ \left( C_i - \sum_{j=1}^J F_{ij} S_j \right)^2 / V_{eij} \right] \quad (2-13)$$

$$V_{eij}^k = \sigma_{Ci}^2 + \sum (S_j^k + \sigma_{Fij})^2 \quad (2-14)$$

$x^2$  表示拟合组份的测量值与计算值之差的平方的加权和。权值为每个化学组份的受体浓度的标准偏差和源成分谱的标准偏差的平方和。理想的情况是化学组份的浓度测量值和计算值之间没有差别, 那么  $x^2$  应该等于零。但是实际情况并非如此。因此, 定义  $x^2 < 1$ , 表示数据拟合的好;  $x^2 < 2$ , 表示数据拟合结果可以接受; 果  $x^2 > 4$ , 表示数据拟合差, 有可能是一个或几个化学组份的浓度不能够很好地参与拟合。

(3) 自由度 ( $n$ )

$$n = I - J \quad (2-15)$$

自由度等于参与拟合的化学组数目减去参与拟合的源的数目的值。只有当  $n \geq 0$  即  $I \geq J$  时, CMB 方程组才存在唯一解。

(4) 回归系数 ( $R^2$ )

$$R^2 = 1 - [(I-J)X^2] / \left[ \sum_{i=1}^I C_i^2 / V_{eij} \right] \quad (2-16)$$

$R^2$  等于化学组份浓度计算值的方差与测量值的方差之比值。 $R^2$  取值在 0~1 之间。该值越近于 1, 说明源贡献值的计算值与测量值拟合的越好。当  $R^2 < 0.8$  时, 定义为拟合不好。

(5) 百分质量 PM (percent mass)

$$PM = 100\% \times \sum_{j=1}^J S_j / C_i \quad (2-17)$$

百分质量表示各源类贡献计算值之和与受体总质量浓度测量值  $C_i$  的百分比, 该值应为 100%, 但是在 80%~120%也是可以的接受的。总质量浓度测量值的灵敏度对该值影响很大, 所以总质量浓度应该测量准确。如果该值小于 80% 的话, 那么很有可能是丢失了某个源类的贡献。

### 2.1.4 不定性/相似性组的诊断技术

当用 CMB 模型求解源贡献值时, 源贡献值可能是负值。导致源贡献值为负值的原因有二: (1) 当某种源类的贡献值小于它的检出限的时候, 即该源类贡献值的标准偏差很大, 这种源类被称之为不定性源类。(2) 当多种源在的成分谱数值相近或成比例时, 这几种源类被称之为相似性源类。不定性和相似性源类统称为共线性源类。为避免 CMB 模拟时出现负值这种不合理的结果, 本研究选用以下两种方法诊断源的共线性, 并把诊断出来的共线性源类归为一组, 称为不定性/相似性源组。

#### (1) T—统计 (TSTAT)

对任何一源类来说, 若  $TSTAT < 2.0$ , 表示源贡献值小于它的检出限, 也表示该源类贡献的标准偏差很大, 这源类即可视为不定性源类而归入不定性/相似性源组中去。

#### (2) 奇异值分解法 (Singular value decomposition)

对于加权的源成分谱矩阵  $F$ , 根据奇异值分解原理可以分解成以下等式:

$$V^{1/2} F = U D V^T \quad (2-18)$$

式中:  $U = I \times I$  阶正交矩阵;

$V = J \times J$  阶正交矩阵;

$D$  是有  $J$  个非零正值的  $I \times J$  阶对角矩阵, 其元素被称为分解的奇异值。 $V$  的列向量就是分解得到的特征向量。

当两个或两个以上的源成分谱的特征向量超过 0.25 时, 就可以认定为共线性源, 而将他们归入到不定性/相似性组中去。

### 2.1.5 化学组份浓度计算值拟合优度的诊断技术

CMB 模型不仅给出源贡献浓度计算值而且还要给出每种化学组份贡献浓度计算值。化学组份浓度计算值和化学组份浓度测量值拟合优劣的诊断指标以  $C/M$  和  $R/U$  表示。

(1)  $RATIO_1$  即化学组份浓度计算值 ( $C$ ) 与化学组份浓度测量值 ( $M$ ) 之比

$$RATIO_1 \quad C/M = C_i/M_i \quad (2-19)$$

$$\sigma_{C/M} = (\sqrt{M_i^2 \cdot \sigma_{C_i}^2} + \sqrt{C_i^2 \cdot \sigma_{M_i}^2}) / \sqrt{(M_i C_i)^2} \quad (2-20)$$

式中： $C_i$ —  $i$  化学组份浓度计算值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\sigma_{C_i}$ —  $i$  化学组份浓度计算值的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$M_i$ —  $i$  化学组份浓度测量值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\sigma_{M_i}$ —  $i$  化学组份浓度测量值的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

如果  $\text{RATIO}_1$  越接近于 1，说明化学组份浓度计算值与测量值拟合的越好。因此在进行 CMB 拟合时要尽可能的把  $C/M=1$  的化学组份纳入到模型中去进行计算。

(2)  $\text{RATIO}_2$  即计算值和测量值之差 ( $R$ ) 与二者标准偏差平方和的方根 ( $U$ ) 之比值

$$\text{RATIO}_2 \quad R/U = (C_i - M_i) / \sqrt{\sigma_{C_i}^2 + \sigma_{M_i}^2} \quad (2-21)$$

当某化学组份的  $|R/U| > 2.0$  时，该化学组份就需要引起重视，如果该比值为正，那么可能有一个或多个源的成分谱对这个化学组份的贡献值不合理的过大；如果该比值为负，那么可能有一个或多个源成分谱对这个化学组份的贡献值不合理的过小，甚至有源成分谱被丢失。

## 2.1.6 其余的诊断技术

(1) 对总质量浓度有贡献的源类和化学组份的诊断

对总质量浓度有贡献的源类和化学组份以及贡献的大小，用某类源的某种化学组份的计算值占有所有源类的某化学组份测量值之和的比值大小来诊断。用下列公式表示：

$$\text{RATIO}_3 = C_{ij} / \sum_{j=1}^J M_{ij} \quad (2-22)$$

式中： $C_{ij}$ —  $J$  源类贡献的  $i$  化学组份的浓度计算值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$M_{ij}$ —  $J$  源类贡献的  $i$  化学组份的浓度测量值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$J$ — $J$  源类数目， $j=1, 2, 3, \dots, J$ 。

(2) MPIN (Modified pseudo-inverse matrix) 矩阵——灵敏度矩阵

MPIN 一个正交化的伪逆矩阵，该矩阵反映了每个化学组份对源贡献值和源贡献值标准偏差的灵敏程度。MPIN 矩阵的表示方式如下：

$$MPIN = (F^T (V_e)^{-1} F)^{-1} F^T (V_e)^{-1/2}$$

该矩阵已经进行了规范化处理,使其取值范围为±1之间。如果某个化学组份的MPIN的绝对值在1~0.5,则被认为灵敏组份,即对源贡献值和源贡献值标准偏差有显著影响的组份;如果某个组份的MPIN的绝对值小于0.3,则被认为不灵敏组份,即对源贡献值和源贡献值标准偏差没有影响的组份;某个组份的MPIN的绝对值在0.3~0.5,则该组份的灵敏程度被认为是模糊的,即影响不显著或者也可以被认为是没有影响的组份。

CMB模型<sup>[10]</sup>经过20多年的发展和完善,已发展成为重要的颗粒物来源解析模型,并已在颗粒物污染防治工作中发挥了重要作用。但是由于上述原因,利用CMB模型进行解析时经常遇到一组数据多种结果的现象;同时,由于扬尘污染源的特殊性,其与各单一尘源类(煤烟尘、建筑水泥尘、海盐粒子等)存在着较为严重的共线性,而目前还无法通过选择合适的标识元素将它们区分开,因此,很难用CMB模型同时准确地解析出它们对受体的分担率。这些问题均是目前源解析技术中急待解决而尚未解决的难题。

### 2.1.7 二重源解析技术

美国EPA提出的奇异值分解和T统计法解决了共线性源类的诊断问题,但没有解决多解问题。扬尘属于混合尘源类,与一些单一尘源类之间可能存在严重的共线性,从而很难准确地解出各单一尘源类对受体的贡献值。冯银厂等提出了二重源解析技术<sup>[11]</sup>,较好地解决了上述问题,丰富并发展了环境大气颗粒物源解析理论,但在应用中发现了一些不足,本研究针对这些不足,提出改进的方法,并进行验证,下面计算过程作简单介绍:

第1步,将各单一尘源类成分谱和受体成分谱同时纳入CMB软件进行计算,得到各单一尘源类对受体的贡献值。该贡献值包括各单一尘源类以扬尘形式对受体的贡献值和直接对受体的贡献值两部分,这里称之为结果A。用 $A_i$ 表示结果A中各单一尘源类对受体的贡献值。

第2步,用扬尘代替与其共线性最严重的源类并纳入软件中进行计算,得到扬尘和除被代替源类外的各单一尘源类对受体的贡献值,这里称之为结果B。用 $B_i$ 表示各源类对受体的贡献值。

第3步,以扬尘为受体进行源解析计算,得到扬尘中各单一尘源类的百分含量,这里称之为结果C。用 $C_i$ 表示各单一尘源类在受体中的百分含量。

第4步,用结果C去分解结果B中扬尘的贡献值,得到各单一尘源类以扬尘的形式对受体的贡献值,这里称之为结果D。用 $D_i$ 表示各单一尘源类以扬尘



形式对受体的贡献值。

第5步,在各单一尘源对受体总的贡献(结果)中减去以扬尘形式对受体的贡献值(结果  $D_i$ ),到各单一尘源类直接对受体的贡献值.这里称为结果 E.用  $E_i$  表示各单一尘源类直接对受体贡献值。

第6步,结果 B 中扬尘的贡献值和结果  $E_i$  共组成了源解析的最后结果。

在二重源解析的第2步中,扬尘代替了某一单一尘源类,相当于减少了一个源类,且代替的源类与其有严重的共线性,所以结果 B 中扬尘对受体的贡献值应包括扬尘对受体的实际贡献值和被代替源类以直接形式对受体贡献值两部分,也就是说,扬尘对受体的实际贡献值应该比结果中扬尘对受体的贡献值低,而被代替尘源类直接对受体的贡献值应比结果高.为了解决这个问题本研究从与扬尘没有共线性或共线性很弱的源类(以后称之为独立源)着手,去反推扬尘对受体的实际贡献值.在二重源解析的第1步中得到的结果 A 中,独立源对受体的贡献值,记为  $a$ ,包括以扬尘形式对受体的贡献值和直接对受体的贡献值两部分;在二重源解析的第2步中,由于独立源与扬尘没有共线性,所以在此得到的独立源对受体的贡献值是以直接形式对受体的贡献值,记为  $b$ .那么,  $(a-b)$  就是独立源以扬尘形式对受体的贡献值.在二重源解析的第3步中可得到独立源在扬尘中的百分含量,记为  $c$ .联合  $a$ 、 $b$  和  $c$  就可以求得扬尘对受体的实际贡献值  $\theta$  :

$$\theta = (a-b)/c$$

求得扬尘对受体的实际贡献值  $\theta$  后,用  $\theta$  代替结果 B 中扬尘对受体的贡献值,再进行以后的计算.简单的说,对二重源解析技术的改进体现在扬尘对受体贡献值算法的改进上。

假设:①各单一源类所排放出来的初始态颗粒物只是部分的“变成”了扬尘,其在城市扬尘中所占的份额是不一样的;②已经“变成”扬尘态的单一源类的那些初始态颗粒物,在化学组成上不会发生变化或是这种变化可以被忽略;③各单一源类排放的初始态颗粒物没有“变成”扬尘态的部分,仍以原来的形态和化学组成存在.那么,“二重源解析”技术<sup>[15]</sup>可以用下述的公式来表述:

$$\begin{aligned} S &= (CMB_{B,A_{j-1}})_B + \sum_{j=1}^j S_{Ej} = S_B + \sum_{j=1}^j (CMB_{A_j} - S_{Dj}) \\ &= S_B + \sum_{j=1}^j (S_{A_j} - S_B \times CMB_{C_j}^?) \end{aligned}$$

式中:  $S$  代表城市扬尘和各单一源类排放的颗粒物对受体的贡献值之和,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $(\text{CMB}_{B,A_{j-1}})_B = S_B$  代表城市扬尘源类对受体的扬尘态颗粒物贡献值,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $\text{CMB}_{A_j} = S_{A_j}$  代表各单一源类对受体的初始态颗粒物贡献值,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  
 $\sum_{j=1}^J S_{E_j} = \sum_{j=1}^J (\text{CMB}_{A_j} - S_{D_j})$  代表各单一源类对受体的净初始态(不含扬尘态)颗粒物的贡献值,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$S_{D_j} = S_B \times \text{CMB}_C^n$  代表各单一源类对受体的扬尘态颗粒物的贡献值,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

“二重源解析”模型还可以简写成如下的表达式,各参数的涵义同上。

$$S = (\text{CMB}_{B,A_{j-1}})_B + \sum_{j=1}^J (\text{CMB}_{A_j} - S_B \times \text{CMB}_C^n)$$

以上分析表明,“二重源解析”技术是以城市扬尘二重性理论为基础提出的,故而赋名为“二重源解析”技术。

## 2.2 因子分析理论

同其它受体模型一样,因子分析法<sup>[22]</sup>的的数学模型也是建立在质量守恒的基础上。因子分析用于颗粒物源解析的数学模型:假设收集了  $n$  个大气颗粒物样本,每个样本测量了  $m$  个化学组分的含量,这样构成了一个  $n \times m$  阶的原始数据矩阵:

$$X = \begin{Bmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{nm} \end{Bmatrix}$$

在大气颗粒物的研究中,假设每一化学组分是各类源贡献的线性加和,同时污染源贡献可看作两部分的乘积:一部分是污染源排放的单位质量颗粒物中所含的该元素的量,另一部分是污染源对采样点处颗粒物贡献的质量浓度。这样,因子分析的模型如下:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^m a_{ik} \cdot f_{kj} + d_i v_i + \varepsilon_i$$

(  $i=1, 2, \dots, m$ ;  $j=1, 2, \dots, n$  )

式中,  $x_{ij}$  为化学组分  $i$  在样品  $j$  中的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );  $a_{ik}$  是化学组分  $i$  在源  $k$  排放物中的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 称为因子载荷, 反映了源  $k$  对颗粒物样品中化学组分  $i$  的贡献大小;  $f_{kj}$  是源  $k$  对样品  $j$  所贡献的质量浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ), 它对所有的  $i$  种化学组分都有贡献, 称为公共因子;  $v$  为仅对第  $i$  种化学组分有贡献的特殊源的排放量 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ), 称为唯一因子;  $d_i$  为唯一因子系数 ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ );  $\varepsilon$  是化学组分的测量误差及其它误差;  $p$  为公因子数, 即对采样点处颗粒物有贡献的污染源个数。

用矩阵表示为  $X = A \cdot F + D \cdot V + \varepsilon$

式中,  $F$  为因子矩阵;  $A$  为因子载荷矩阵;  $V$  为唯一因子矩阵;  $D$  为唯一因子载荷矩阵。

因子分析的目的就是找出能解释系统主要方差的最小因子数目。理论上, 几个与重点排放源相联系的因子方差较大, 而余下因子的方差急剧减小。用 Statistica 软件对元素浓度进行最大方差旋转因子分析。

### 2.2.1 因子分析模型的主因子解法

因子分析的主因子解法<sup>[23]</sup>基本问题就是从环境样本数据  $X_{ij}$  出发, 根据数据的相关关系, 对因子模型进行求解, 从全部变量中综合归纳出最少个数的公共因子并计算各个因子的因子载荷。在颗粒物的源解析研究中, 公共因子往往代表了大气颗粒物的来源, 因子分析分辨的因子数目就是污染源的个数, 根据因子分析解出的因子载荷的相对大小并结合对污染源性质的了解, 便可以定性说明公共因子所代表的污染源类型。因此, 因子分析法的主要步骤为将分析得到的环境颗粒物样品  $\text{PM}_{2.5}$  中各化学组分的浓度分析值作为变量代入因子模型, 原始数据标准化, 建立变量的相关系数矩阵, 通过求解相关矩阵的特征方程以确定特征值和相应的特征向量, 进而确定主因子数提取初因子; 对因子载荷矩阵进行方差极大旋转, 求得正交旋转矩阵, 将初因子解转化为具有最简结构的公因子。本文采用方差极大正交旋转法 (Varimax 旋转), 求出最终因子载荷矩阵:

$$A^* = A \cdot T$$

式中,  $A^*$  为方差极大正交旋转因子载荷矩阵;  $T$  表示旋转矩阵。

求出的最终因子载荷矩阵每个公共因子只在少数几个测试变量上具有高负荷, 其余负荷很小或至多中等大, 每个测试变量仅在一个公共因子上有较大负荷, 而在其余公共因子上的负荷较小或至多是中等大小。最后结合对污染源的认识判断源的类型。

由于公因子能充分反映原始变量的相关关系,用公因子代表原始变量时,有时更有利于描述研究对象的特征。因而往往反过来将公因子表示为变量的线性组合,即

$$F_k = \sum_{i=1}^m \beta_{ki} \cdot z_i \quad (k=1, 2, \dots, p)$$

称上式为因子得分函数,估算因子得分的计算公式如下:

$$F' = A^* R^{-1} Z' = B' Z'$$

式中,  $F'$  为主因子得分矩阵  $F$  的转置;  $B'$  为主因子得分系数矩阵  $B$  的转置;  $A^*$  为最终因子载荷矩阵  $A^*$  的转置;  $R^{-1}$  为相关系数矩阵。

为定量计算各源对  $PM_{2.5}$  及各化学组分贡献值和分担率,需要进一步计算绝对因子载荷矩阵和绝对主因子得分矩阵。

绝对因子载荷矩阵如下:

$$C^* = S \cdot A^*$$

式中,  $S$  为由  $s_i$  构成的对角线矩阵; 矩阵  $C^*$  称为绝对因子载荷矩阵, 该矩阵含有来自源  $k$  的  $PM_{2.5}$  及各化学组分的相对浓度信息。

绝对主因子得分矩阵:

$$F^* = A^* R^{-1} Y' = B' Y'$$

式中,  $F^*$  为绝对主因子得分矩阵  $F^*$  的转置矩阵;  $Y'$  为  $Y$  的转置矩阵,  $Y$  矩阵由下式构成:

$$y_{ij} = x_{ij} / s_i$$

各污染源对  $PM_{10}$  及各化学组分的浓度贡献值由下式计算:

$$M_{ik} = c_{ik}^* \overline{f_k^*}$$

上式中,  $c_{ik}^*$  来自矩阵  $C^*$ ;  $\overline{f_k^*}$  为第  $k$  个主因子绝对主因子得分  $f_k^*$  的平均值,  $f_k^*$  来自矩阵  $F^*$ 。

$$R_{ik} = \frac{M_{ik}}{x_i} = \frac{c_{ik}^* \overline{f_k^*}}{x_i}$$

主因子定性分析部分在统计分析软件 Statistica6.0 上实现, 定量计算结果在 DPS 数据处理系统和 EXCEL 电子表格上完成。

## 2.2.2 因子分析模型的正交矩阵分解法

正交矩阵因子分析法<sup>[24]</sup>是由Paatero 和Tapper 在1993 年提出的一种有效的数据分析方法, 首先利用权重确定出颗粒物化学组分中的误差, 然后通过最小二乘法来确定出颗粒物的主要污染源及其贡献比率。是近年来出现的一种有效、新颖的颗粒物源解析方法, 与其他方法相比, 具有不需要测量源成分谱, 分解矩阵中元素非负, 可以利用数据标准偏差来进行优化等特点。该方法已经成功地对香港、泰国和西班牙等国家和地区大气中颗粒物的来源进行过研究。

正交矩阵分解法<sup>[25]</sup>(positive matrix factorization, PMF)的优点是分解矩阵中元素、分担率非负, 不需要测量源成分谱, 对每一个单独的数据点使用误差估计, 并且可处理遗漏和不精确数据。Miller等[1 用CMB、PCA / APCS (absolute principal component scores)、UNMIX和PMF4种方法对已知源解析结果的人工模拟被颗粒物污染的大气样本进行解析, 对比发现, PMF得到的主要源源廓线最接近模拟样本, 准确度最高。PMF的原理简单概括为:

假设X为n×m矩阵, n为样品数, m为化学成分(如OC、EC、各种离子和元素等)数目, 那么X可以分解为X=GF+E, 其中G为n×p的矩阵, F为P×M的矩阵, P为主要污染源的数目, E为残数矩阵。定义:

$$E_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^P g_{ik} f_{kj} \quad (i=1, \dots, n; \quad j=1, \dots, m, k=1, \dots, p)$$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (e_{ij} / s_{ij})^2$$

其中,  $s_{ij}$ 为X的标准偏差。约束条件为G和F中的元素都为非负值, 最优化目标是使Q趋于自由度值, 这样可以确定出G和F来。通常, 认为G为源的载荷即源的分担率, F为主要污染源的源廓线即化学成分的相对浓度值, 确定源的类别。

## 2.2.3 富集因子分析

富集因子法<sup>[26]</sup>是戈登(Gorden)于1974年首先提出来的。富集因子分析是

利用比较被研究颗粒物组成与已知物质组成的相似性,判断颗粒物是否源于该已知物质的一种方法,该方法可表征大气气溶胶中化学元素的分布、传输、富集程度,用于判断气溶胶中有关组分的来源和污染特征。

在利用主因子法对大气颗粒物进行分析的过程中,为了更科学合理地判断污染源类型,计算出了所选元素的富集因子,富集因子常用于探讨大气颗粒中元素的富集程度、判断自然与人为污染来源,富集因子数值大小可为探索大气颗粒物中元素来源提供重要信息。富集因子计算是一般以铁作为归一化元素,先求出大气颗粒物元素X的相对浓度,即 $(X/Fe)$ 大气,再求出地壳中相应元素X的相对平均丰度 $(x/Fe)$ 地壳,然后按下式即可求得X元素的富集因子EF:

$$EF = (X/Fe)_{\text{大气}} / (x/Fe)_{\text{地壳}}$$

当某元素的EF值近似等于1时,表明与地壳平均组分对比,该元素在大气中未富集,其可能主要来自土壤风沙,如元素的EF值大于10时,认为该元素是富集了,可能来自人为污染影响,富集因子介于1到10之间时,认为除自然来源外,人为污染也占有一定比例。

## 2.3 遗传算法

遗传算法<sup>[27]</sup>是一类随机优化算法,模拟了自然选择和遗传中发生的复制、交叉和变异等现象,从任一初始种群(Population)出发,通过停止准则判断种群是否为输出结果,不满足准则的通过适应度评价,高适应度个体被保留下来经过随机选择、交叉和变异操作,产生一群更适应环境的个体,使群体进化到搜索空间中越来越好的区域,这样不断地繁衍进化,最后收集到一群最适应环境的个体(Individual),求得问题的最优解,遗传算法进行颗粒物源解析是由李祚泳等首先提出。其基本思想是将CMB线性方程组的求解问题转化为一个非线性规划求解问题,寻求目标函数的最优解。为了使模型解析结果更加准确,将李祚泳模型优化准则的目标函数进行了改进,引入了受体和排放源元素测量值的标准偏差,并且添加了约束条件:

$$MinF = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(C_i - \sum_{k=1}^p G_k \cdot X_{ik})^2}{\sigma_{ci}^2 + \sum_{k=1}^p \sigma_{xik}^2 \cdot G_k^2}$$

$$[G_k] \in [0, ub]$$

式中,  $C_i$  为受体大气颗粒物中元素*i* 的浓度测量值;  $X_{ik}$  为第*k*类源的颗粒

物中元素 $i$ 的含量测量值;  $G_k$ 为第 $k$ 类源贡献的浓度计算值;  $p$ 为源类的数目,  $k = 1, 2, \dots, p$ ;  $m$ 为元素的数目,  $i = 1, 2, \dots, m$ ;  $\sigma C_i$ 、 $\sigma X_{ik}$ 分别为受体大气颗粒物的元素测量值和排放源的元素测量值的标准偏差;  $u_b$ 取值依据所测得的受体颗粒物浓度值 $M$ , 一般 $u_b \leq M$ , 也可以适当缩小约束条件空间。改进的优化准则采用CMB模型算法准则, 即使加权的元素测量值与计算值之差的平方和最小, 计算过程采用遗传算法模式。改进后的遗传算法模型是一种融入了CMB算法和遗传(GA)算法的混合模型。

## 2.4 主成分分析法

主成分分析<sup>[28]</sup>(principal component analysis, PCA)作为一种把原来多个指标化为少数几个互不相关的综合指标的多元统计方法, 广泛应用于大气污染物的源解析过程中。解析方法如下: 采样获得各元素的质量浓度值, 进行因子分析。首先选取主成分即主要源的个数, 个数的判据是使这几个主成分能解释方差的80%以上。进而对矩阵作最大方差旋转, 获取因子负荷矩阵, 即某一主成分的元素负荷矩阵, 再结合因子质量浓度随时间和粒径的变化曲线、各种气象条件推断出主成分的种类。

## 2.5 因子分析/多元线性回归(FA/MLR)法

因子分析/多元线性回归(FA/MLR)<sup>[29]</sup>借助因子分析只能定性地推断污染源的种类和数目, 不能得到污染源对样品贡献量的绝对值, 但因子分析旋转得到的因子载荷将各测量变量对不同污染源的相关系数作了分类, 因此, 可以挑选污染源的示踪元素, 将其对收集在滤膜上的颗粒物总质量进行线性回归, 求出各污染源对大气颗粒物的绝对贡献量:

$$M=BX+U$$

式中,  $M$ —大气颗粒物的质量;

$X$ —示踪元素的大气浓度矩阵;

$B$ —回归系数矩阵;

$U$ —常数。

这种将因子分析和多元回归分析结合起来进行颗粒物污染源解析的化学受体模型便是FA/CMB受体模型, 它实际上是将因子分析在鉴别污染源上的定性能力与CMB的示踪元素算法的结合使用。由于示踪元素的选择是理想化的, 所以FA/MLR对大气颗粒物的源解析结果是十分粗糙的。与其它的受体模型相

比, FA/MLR也有它的长处:应用简单且不需要事先对研究区域污染源进行监测,可利用一般的统计软件便可以计算。它的主要缺点在标识元素的选择上面,当一个或多个标识物并非由某一个特定的污染源类型排放时, FA/MLR的应用就受到限制,为了克服这一个缺点, Morandi等人对FA/MLR模型做了一些修正以适用多个污染源类型排放同一标识物的场合。这种经过修正的FA/MLR被用于 NJ, Newark. 的大气颗粒物污染源解析。

## 2.6 粗集理论

RS<sup>[90]</sup>是一种处理不确定性知识的新型的数学工具。其基本思想是在信息不完全、不精确的情况下,根据决策系统中已有的决策数据获取知识。它的主要特点是仅以对观察和测量所得数据为基础,不需要预先给定某些特征或属性的数量描述,而是直接从给定问题的描述集合出发,通过不可分辨类确定给定问题的近似域,从而找出该问题中的内在规律,因而是一种能有效地分析和处理不确定知识的新的数学工具。

## 2.7 EPA Unmix 模型

EPA Unmix6.0 模型<sup>[91]</sup>为当前的周围的空气质量标准和通过确定和量化源解析的贡献标准执行提供科学的支持。周围空气质量数据的设置用来很大的改进了元素的测量。元素通过粒径的尺寸被化分了,缩短了持续取样时间。受体模型的运算法则同样很大的提高了高质量数据设置的利用。

为了确保受体模型工具用来在发展和贯彻空气质量标准中的使用,美国环境保护署研究和发办公室已经并继续发展一系列的受体模型工具以致可以自由分布在空气质量管理委员会中。EPA Unmix 模型是美国环保署研究和发办公室开发的一个受体模型。使用者提供一个模型用来计算一定数目的源样品、轮廓、相关浓度的样品元素浓度文件和一系列的浓度时间,运算法则采用了 EPA Unmix 模型计算轮廓和浓度被在空气质量管理会的科学家认为是同等的,已经被证明是科学的方法。

EPA Unmix 软件是单机产品,意味着它不需要其他的软件,是设备齐全的。它不需要许可,工程可以免费使用。这个软件是菜单驱动的,使用绘图使用界面。因而可以灵活的移动输入数据,生成、评估和输出结果。



## 2.8 模型比选

目前最为常用的受体模型为化学质量平衡 (CMB) 和因子分析 (FA) 以及 Unmix 模型。化学质量平衡为目前比较成熟的源解析方法, 但是需要大量的源样品颗粒物的大量成分谱数据, 而本次解析只有冬夏平均的细粒子的浓度, 无每天连续的监测浓度, 造成了用化学质量平衡解析的困难。EPA Unmix 模型则需要每个时段的细粒子的源浓度, 由于数据的有限, 不能提供足够数据进行解析。化学质量平衡和 EPA Unmix 模型都不能很好的解析源数据。PMF 方法是近年来出现的一种有效、新颖的颗粒物源解析方法, 和其它方法相比, 它具有不需要测量源成分谱、分解矩阵中元素非负、可以利用数据标准偏差来进行优化等优点。因子分析则可以用原来多个指标化为少数几个互不相关的综合指标进行多元统计方法。而解析的实现可以采用 EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Model 来完成。因此, 本论文采用的最新的受体模型 PMF3.0 对成都市的源数据进行解析。

## 2.9 本文采用的方法

本文采用因子分析的理论, 以成都市中心城区的源样品浓度数据为基础, 采用美国环保署的 EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 方法对城市中心城区进行源解析, 计算的实现采用最新的 PMF3.0 软件对成都城市颗粒物来源进行说明, 并采用 SPSS For Window 统计软件对细粒子的共线性问题进行验证说明, 得出成都市的细粒子源解析的结论。对比污染防治重点实验室已于 2008 年采用化学质量平衡 (CMB) 对成都市中心城区大气颗粒物的解析结果, 提出控制城市细粒子的源解析的环境管理措施, 进一步改善城市的空气质量。

## 第3章 实验方法及实验结果

### 3.1 PM<sub>2.5</sub>排放源类的识别

根据排放源<sup>[32]</sup>的特征分类,构成城市可吸入颗粒物的一次排放源可以划分为四大类:(1)流动源排放,(2)固定源的燃烧过程排放,(3)固定源的工业过程排放,(4)无组织排放.参照以前的一些研究,将两采样点的PM<sub>2.5</sub>来源解释为以下几类:土壤尘、建筑尘、民用燃煤、汽车排放和工业排放。

PMF模型的输入参数是某一种源类和受体PM<sub>2.5</sub>的元素浓度数据,因此为了获得PMF模型的必要参数,首要的工作是对成都市大气颗粒物的排放源类进行识别,建立成都市各类尘源的成分谱,根据成都市的特点,得出成都市的排放源类主要为:

#### 3.1.1 土壤尘

由于自然风力作用把地面的土壤、沙砾扬起扩散到空气中的尘称为土壤风沙尘。土壤风沙尘的主要源类是城市周边的裸露农田、干枯的河道和城市内部的裸露地面等。

成都地处成都平原腹心地带,地形以平原为主,地势西北高东南低,自西向东,山地、丘陵、平原大体均为西北—东南走向,平行排列,呈明显的阶梯状组合。山地的绿化率为40%以上,绿化覆盖较好;成都市外部广泛分布有农田,农田防护林网的规模较小。由于土壤耕作、大规模建筑工地开挖,城区及周边裸露地面较多,因此土壤风沙尘对成都市颗粒物是有影响的。

#### 3.1.2 燃煤飞灰

城市中的燃煤飞灰一般包括工业燃煤飞灰和民用燃煤飞灰,工业燃煤飞灰是指城区内及外围附近区域内的工业锅炉、工业窑炉、电厂锅炉及其它工业燃煤源从烟囱中排放的飞灰。

民用燃煤飞灰是指城区内的茶炉、经营性的火灶、居民炊事灶等民用燃煤源从烟道中排放的飞灰及各类烧烤摊点所排放的燃煤飞灰。

根据成都市大气办有关调查资料,在中心城区内每年仍有民用燃煤约十几万吨,三环路和外环路之间有一些区域(如城中村)尚未铺设天然气管道。

这些区域以燃煤为主，是民用燃煤飞灰的主要贡献者。

本研究将工业燃煤飞灰和民用燃煤飞灰归为一类，统称为燃煤飞灰。

### 3.1.3 建筑水泥尘

建筑尘排放源类主要指以下几种：水泥尘指水泥生产厂有组织和无组织排放的水泥飞灰；建筑施工尘指建筑工地所排放的以水泥成分为主的建筑施工材料飞灰；白灰尘指自灰窑有组织和无组织排放的建筑用白灰飞灰；建筑材料堆放场的扬尘指堆放的沙子、水泥、白灰等建筑材料扬尘。成都市城区新建、改建工程建筑工地比较多，故将建筑水泥尘列为一类源。

### 3.1.4 城市扬尘

由于风力或人群活动等作用把落到城区内地面上的各源类所排放的尘再次或多次扬起扩散到空气中的尘称为扬尘。在城市内部除了上述各种源类排放的尘易形成扬尘外，还有许多开放源也容易形成扬尘。

原煤堆放及电厂贮灰场：成都市所燃烧的煤基本是以露天堆放的方式存放，可以说，每一台燃煤锅炉基本对应一个不同大小的原煤堆放场。

城市内部的裸露地面：成都市区内的绿化率约为 30%，还有大量的裸露地面。裸露地面主要包括：市区内待开发土地，道路非硬化路面，企事业单位非硬化路面，居民小区和庭院非硬化路面等。

### 3.1.5 道路尘

道路尘是指由于车辆扰动而引起的扬尘污染，来源于大气降尘、车辆遗撒、路面破损、车轮车身带泥、轮胎磨损、市政施工、道路施工、道路清扫、生物碎屑、道路附近的裸露土壤以及未铺筑道路等。道路扬尘量大小与车流量、行车速度、车辆类型、自然条件（风、雨、气温、湿度等）和路面状况等密切相关。

### 3.1.6 机动车尾气尘

机动车尾气尘是指燃汽油和柴油的机动车排放的尾气中含有的油烟飞灰。成都市机动车保有量很高，2007 年末保有量约达 180 万辆，机动车尾气尘应该是成都市可吸入颗粒物不可忽视的一类污染源。

## 3.2 源与受体样品的采集处理及分析

### 3.2.1 源样品的采集原则

有些源类，其构成物质在向受体排放时，主要经历物理变化过程，如火山灰、风沙土壤、植物花粉等，采集这类源样品时，可以直接采集构成源的物质，以源物质的成分谱作为源成分谱，如图 3~1 所示。

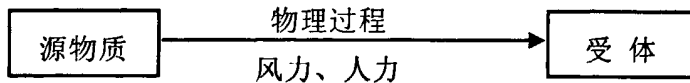


图 3-1 受体物质即源构成物质

有些源类，其构成物质不直接向受体排放，中间主要经历物理化学变化过程，如煤炭、石油及石油制品要经过燃烧过程，水泥是矿石经过焙烧过程，钢铁经过冶炼过程等等。因此采集这类源样品时，不能直接采集源构成物质，而应该采集它们的排放物，也就是说不能以源构成物质的成分谱作为源成分谱，而应该以源的排放物（飞灰）的成分谱作为源成分谱。如图 3~2 所示。

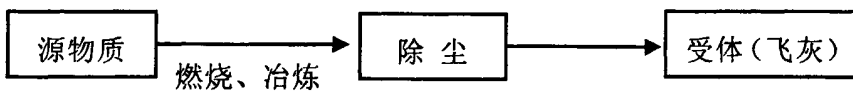


图 3-2 受体物质并非源构成物质

### 3.2.2 源样品的采集

#### (1) 土壤尘样品的采集

##### ① 采样点确定

选择城区或者城区周围的裸露农田、山地、干涸的河道和城市内部的裸露地面等会造成土壤风沙尘污染的地点。

城区东、南、西、北四个方向以及主导风向（东北方向）各采 2 个样品，共采集 10 个样品。

##### ② 采样方法

使用排笔或其他类型的刷子刷去表面 1~2cm 的土壤及杂物，取一定量样品，自然晾干，过 150 目筛后的量不少于 100g。

将采集到的原始样品置于自封袋中密封带回实验室，在低湿度的密封房间内自然晾干。晾干后，过 150 目筛。将过筛后的样品密封于自封袋中，置

于阴凉处待分析。

表 3-1 土壤风沙尘采样登记

样品编号	方位	采样地点名称	备注
1	北	北三环成彭立交	农田
2	北	九里店	裸地
3	西	草金立交	裸地
4	西南	龙门村	裸地
5	南	天府立交	裸地
6	南	娇子立交	农田
7	东	城南立交	裸地
8	东	来龙桥	农田
9	东北	成绵立交	裸地
10	东北	龙潭立交	裸地

## (2) 燃煤飞灰样品的采集

### ① 采样点确定

经比较分析，采样点拟选择典型的燃烧正常的 132 厂燃煤锅炉作为采样点。

### ② 采样方法

采集除尘器除下来的灰约 1~2 公斤 / 袋左右，共四个样品。

## (3) 建筑水泥尘样品的采集

### ① 采样点确定

选择用量最大的 325#和 425#水泥，各收集两个纯水泥样品 100 克，共四个样品。

选择 3 个建筑施工工地，采集施工开挖土方和施工临时用房屋顶积尘各两个样品，均约 100 克，共六个样品。

### ② 采样方法

水泥样品直接密闭保存。用刷子将屋顶积尘扫入自封袋中带回实验室，过 100 目筛，过筛后的样品密封保存待测。

样品及具体地点见表 3-2。

表 3-2 建筑水泥尘采样登记

排放源种类	样品编号	采集点位置
屋顶积尘	1	四川大学农林村工地
	2	四川大学农林村工地
	3	草堂附近工地
	4	草堂附近工地
	5	二环路南一段附近工地
	6	二环路南一段附近工地
施工开挖土方	1	四川大学农林村工地
	2	四川大学农林村工地
	3	草堂附近工地
	4	草堂附近工地
	5	二环路南一段附近工地
	6	二环路南一段附近工地
纯水泥样品	1	325
	2	325
	3	425
	4	425

#### (4) 城市扬尘样品的采集

##### ① 采样点确定

在建筑（二楼以上）较长时间未打扫的窗台或平台上采集，距离地面 5~15 米。所选择采样地点应为通风不好密闭场所。建筑物类型、样品编号及具体地点见表 3-2；

##### ② 采样方法

用刷子直接将样品刷入样品袋，每袋约 100g。

将采集到的原始样品置于自封袋中密封带实验室，过 150 目筛。过筛后的样品密封保存待测。

表 3-3 扬尘采样登记

样品编号	采样点名称	建筑物类型
1	金牛宾馆	
2	西南财经大学	居民楼
3	动物园	
4	四川大学	实验大楼
5	人民公园	居民楼
6	梁家巷	居民楼
7	桐梓林	居民楼

#### (5) 城市道路尘样品的采集

##### ① 采样点确定

分别选具有代表性的城市主干道、次干道、支路各 3 条，每条道路选择

三个采样点，各采样点之间距离为：主干道大于 1000m、次干道大于 500m、支路大于 100m。

## ②采样方法

用吸尘器收集机动车道边沿的道路积尘，每一样品采集约 50 克，共计 27 个样品。

道路类型、样品编号见表 3-4。

表 3-4 道路类型、样品编号

样品编号	道路类型	采样地点
1	主干道	一环路北三段
2	主干道	一环路北三段
3	主干道	一环路北三段
4	次干道	解放路一段
5	次干道	解放路一段
6	次干道	解放路一段
7	支路	互助路
8	支路	互助路
9	支路	互助路
10	主干道	二环路西二段
11	主干道	二环路西二段
12	主干道	二环路西二段
13	次干道	清江中路
14	次干道	清江中路
15	次干道	清江中路
16	支路	群康路
17	支路	群康路
18	支路	群康路
19	主干道	三环路天府立交
20	主干道	三环路天府立交
21	主干道	三环路天府立交
22	次干道	望江路
23	次干道	望江路
24	次干道	望江路
25	支路	桐梓林南路
26	支路	桐梓林南路
27	支路	桐梓林南路

## 3.3 源样品的处理及其质量控制

### 3.3.1 源样品的处理

#### (1) 粉末源样品的处理程序

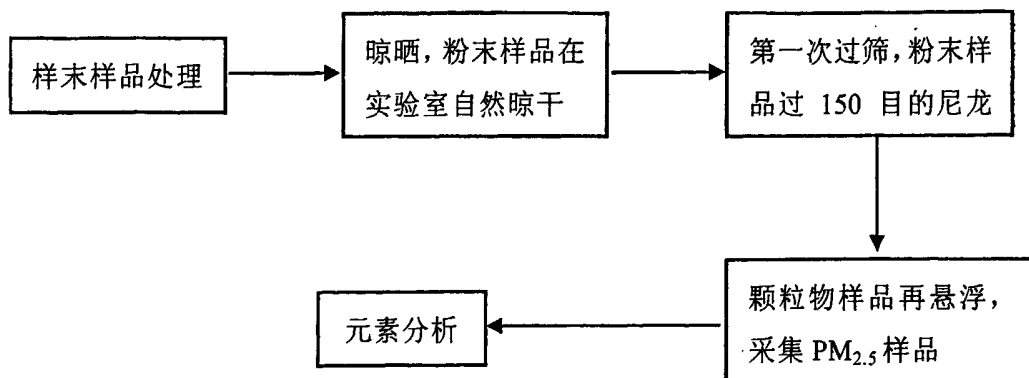


图 3-3 粉末源样品的处理程序

### (2) 滤膜源样品的处理程序

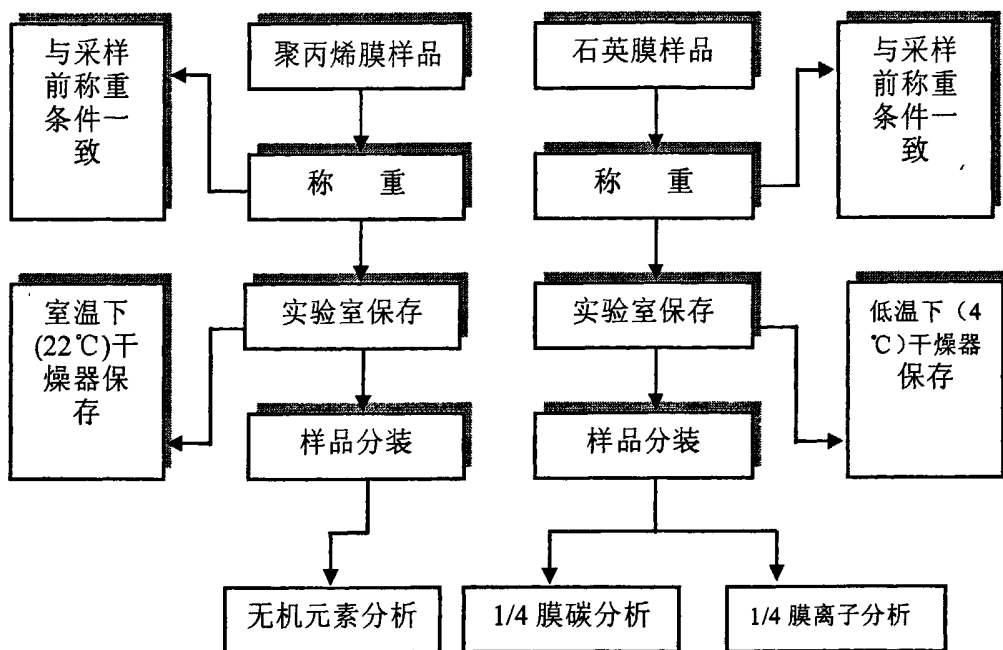


图 3-4 滤膜源样品的处理程序

### (3) 粉末样品再悬浮

颗粒物再悬浮采样器一方面可以完成对开放源样品的采集，将粉末样品转化为滤膜样品，便于进行相关化学分析；另一方面，可以同时粉末样品进行  $PM_{2.5}$  粒径的切割。

南开大学研制的 NK~ZXF 颗粒物再悬浮采样器包括送样系统、再悬浮箱、切割器以及采样气路，其中送样系统是将已干燥、筛分好的颗粒物进行悬浮并送至再悬浮箱中和洁净空气混合，为颗粒物再悬浮采样器提供采集样品，再悬浮箱是悬浮颗粒物的容纳场所，通过顶部 4 个均匀分布的开口向采



样器提供 160L/min 的洁净空气，切割器是进行分级采样的执行元件，由不同切割头来完成对  $PM_{2.5}$  的采样。

### 3.3.2 源样品采集和处理过程中的质量控制

(1) 充分考虑某源类样品的代表性，采样点周围尽量避开其他源类的局部污染源。如采集土壤风沙尘时，在采样点周围没有烟囱、建筑施工工地和道路等，防止煤烟尘、建筑尘和机动车尾气尘对样品的污染。

(2) 粉末源样品在实验室内充分自然晾干，不在高温下烘干，防止有机物分解。用于无机元素分析的粉末源样品在室温下干燥器中保存，用于有机分析的粉末源样品在低温下避光保存。

(3) 滤膜源样品在实验室内充分自然晾干，不在高温下烘干，防止有机物分解。用于无机元素分析的滤膜源样品在室温下干燥器中保存，用于有机分析的滤膜源样品在低温下避光保存。

(4) 不用金属筛而用尼龙筛筛分粉末源样品，每类源样品筛分后用蒸馏水冲洗尼龙筛，晾干再筛分另一类源样品。

(5) 防止对潮湿样品的称量，尤其从冰箱中拿出的样品，充分进行干燥恒重后称量。

(6) 采集的粉末源样品尽量保持其原有状态，以保证颗粒物粒度测量的准确性。

(7) 滤膜源样品的剪切，使每一剪切部分能充分代表整膜上颗粒物的分布情况。

## 3.4 环境样品采集站位的设置及采样

应用 PMF 受体模型对大气颗粒物进行来源解析时，解析结果的时空差异主要依赖于受体样品化学组成的时空差异，受体样品化学组成的时空差异基本上受采样时间和采样站位分布的制约。

### 3.4.1 受体样品的采集种类

本研究采集  $PM_{2.5}$  样品，分别指环境空气中空气动力学直径小于等于 2.5 微米的悬浮颗粒物。

### 3.4.2 采样仪器的选择

$PM_{2.5}$  全部使用武汉天虹厂生产的 TH~150C 型大气采样器，切割头与主

机统一配置，设计流量 100L/min。监测内容及仪器设备见表 3-5。

表 3-5 环境空气质量现状监测概况

编号	点位名称	监测项目	监测内容	采样仪器	滤膜	距地高度	备注
1	人民公园	PM <sub>2.5</sub>	解析	武汉天虹厂生产的 TH-150C 型大气采样器	有机膜和石英膜	10m	市中心人民公园内，游客较多，周围人流量大
2	塔子山	PM <sub>2.5</sub>	解析	武汉天虹厂生产的 TH-150C 型大气采样器	有机膜和石英膜	3m	塔子山公园内员工办公地，周围无游客，采样点附近经常有人焚烧垃圾，烟尘较大。
3	金牛坝	PM <sub>2.5</sub>	解析	武汉天虹厂生产的 TH-150C 型大气采样器	有机膜和石英膜	1.5m	点位周围无特殊污染源，附近人流量很少

### 3.4.3 采样滤膜的选择

本研究用聚丙烯（有机）滤膜采集尘样，供无机元素实验室分析使用；用石英（无机）滤膜采集尘样，供碳、离子组份的实验室分析。滤膜孔隙约 0.25~0.45 微米。针对上述两种采样滤膜，进行了下述实验：

#### (1) 滤膜空白实验

随机取聚丙烯膜 3 张，检测 Na、Mg 等 16 种待测无机元素的含量；取石英膜 3 张，检测总碳、离子等待测组份的含量。选用的这两种滤膜其待测物空白浓度均在检出限以下。

#### (2) 采样时间的确定

采样时间一般取决于采集的样品量最低能满足测量元素的检出限要求。不同的分析方法，元素的检出限不一样。因此采样时间应该根据所用的元素分析方法的检出限和仪器的采样效率来确定，但是此法复杂，根据经验，一般城市累积采样时间 18~24 小时左右，即可满足成分分析的要求。

#### (3) 滤膜耐热实验

各种滤膜在采样前均要放入烘箱或马弗炉内进行烘烤或灼烧，将膜内的挥发份或其它组份除掉，以不影响分析的精度。为了既不破坏滤膜结构和机械强度又能将其内部影响称量和分析精度的物质去掉，确定对于聚丙烯滤膜和石英滤膜的烘烤或灼烧程度，本研究进行了下列实验。

## ①聚丙烯滤膜的烘烤实验

取 3 张聚丙烯滤膜做平行样，放入烘箱内烘烤，从 25℃烘到 150℃后称重，实验结果如表 3-6。

表 3-6 聚丙烯滤膜随温度的变化情况

温度 (°C)	膜质量 (克)			
	有机 1#	有机 2#	有机 3#	平均值
25	0.5472	0.5565	0.5238	0.5425
50	0.5475	0.5551	0.5238	0.5421
60	0.5466	0.5513	0.5196	0.5392
70	0.5467	0.5514	0.5195	0.5392
80	0.5469	0.5518	0.5169	0.5394
90	0.5468	0.5510	0.5190	0.5389
100	0.5467	0.5512	0.5196	0.5392
110	0.5465	0.5514	0.5190	0.5390
120	0.5464	0.5509	0.5190	0.5388
130	0.5465	0.5508	0.5187	0.5387
140	0.5463	0.5507	0.5187	0.5386
150	0.5461	0.5505	0.5185	0.6384

滤膜从 25℃上升 60℃，重量下降了 0.6%，从 60℃升至 110℃，重量下降了 0.04%，从 110℃上升到 150℃，重量下降了 0.01%。说明聚丙烯滤膜烘到 60℃以后，重量变化很小，基本上处于平衡状态，而且没有破坏其结构，所以在本研究中，聚丙烯滤膜的烘烤温度这为 60~80℃，烘烤 2 小时。

## ②石英滤膜烘烤实验。

取 3 张石英滤膜做平行样，放入马弗炉内灼烧，从 25℃烧到 1000℃后称重，实验结果如表 3-7。

表 3-7 石英滤膜随温度的变化情况

温度 (°C)	膜质量 (g)			
	石英 1#	石英 2#	石英 3#	平均值
25	0.5515	0.5510	0.5277	0.5434
100	0.5469	0.5472	0.5232	0.5391
200	0.5463	0.5464	0.5226	0.5384
300	0.5447	0.5453	0.5221	0.5374
400	0.5431	0.5435	0.5210	0.5359
500	0.5412	0.5420	0.5204	0.5345
600	0.5388	0.5408	0.5161	0.5319
700	0.5342	0.5352	0.5123	0.5272

滤膜从 25℃上升至 500℃，重量总共下降了 1.6%，从 500℃上升至 900℃，重量总共下降了 1.7%，900℃以后其结构破坏，所以烘烤温度定在 400~500℃，烘烤 2 小时。

### 3.4.4 采样布点和采样高度

#### (1) 冬季

冬季为人民公园、塔子山（塔子山公园）、金牛坝

#### (2) 夏冬

夏季为人民公园、塔子山（塔子山公园）、金牛坝（职业学校）

环境空气质量现状调查监测点位概况见表 3-8。

表 3-8 环境空气质量现状监测点位概况

编号	点位名称	地点	采样方式	监测内容	点位特征	植被特征	距地高度	备注
1	人民公园	人民公园	人工	PM <sub>2.5</sub>	商业、居住、混合区	乔木、草坪	10m	/
2	塔子山	塔子山公园	人工	PM <sub>2.5</sub>	老工业、交通混合区	乔木、草坪	3m	/
3	金牛坝	职业学校	人工	PM <sub>2.5</sub>	风景居住区	树木、草坪	1.5m	/

### 3.4.5 采样周期和采样时间

冬季：2007 年 1 月 24 日至 2 月 6 日，连续 13 天，每天 22 小时的强化监测，共采集 10 个有效样品；本次采样过程中，仅 1 月 24 日出现小雨天气，其余时间均为阴间晴天，无水洗脱过程。

夏季：2007 年 7 月 11 日至 7 月 17 日，连续 7 天，每天 22 小时的强化监测，共采集 7 个有效样品。本次采样过程中，7 月 17 日下雨，有水洗脱过程。

#### (1) 颗粒物污染源排放的季节性和季节稳定性特征分析

由于成都市冬季没有集中采暖，因此污染源常年比较稳定。由于人的活动频率在夏季和冬季有一定差异，扬尘、机动车尾气尘、燃煤飞灰、土壤尘、城市道路尘、建筑水泥尘等尘源的排放也会发生变化。另外，受气象条件影响最大的是土壤风沙类开放源。由于成都市风场有季节性变化，全年主导风向为 NNE 风，风频 12%；次主导风向为 N 风，风频 11%。年平均风速 1.2m/s。春夏交季的 4~6 月平均风速最大为 1.4m/s；12 月最小，风速为 0.9m/s。全年静风频率高达 42%，空气的水平扩散条件差，特别是冬季，多年平均风速仅 1.0m/s。由于冷空气活动少，强度弱，污染物不易稀释扩散，是造成冬季空气污染最重的主要原因之一。

全年贴地逆温出现频率 26.6%，冬季最多月出现频率高达 90%以上，平均逆温强度为 0.76℃ / 100 米。由于逆温层的高度低，造成污染物在近地层滞留，导致空气污染加重。

成都市一年四季都存在“热岛”现象，且强度较大，热岛强度的季节变化是冬夏大于春秋，热岛出现时，在热力作用下，地面气流在城市中心辐合上升，高空辐散，形成热岛环流，导致城区污染物浓度增高，最高可超过多年平均浓度的3倍。

综上所述，成都市不利于污染物快速扩散的季节排序为冬季>春季>秋季>夏季。因此，受体样品采集周期设置在夏季和冬季两个典型季节。

#### (2) 环境样品代表性分析

由于成都市各类排放源在各个季节具有一定的稳定性，因此，环境样品的代表性除了与采样仪器相关外，主要受采样期间气象条件的制约，采样期间的气象条件代表性即反映了环境样品的代表性。本次冬季采样时间为2007年1月24日至2月6日，期间主要气象条件与2005年12月至2006年2月气象条件基本一致，夏季采样时间为2007年7月11日至7月17日，期间主要气象条件与2006年6月至9月气象条件基本一致，且本次采样点位与成都市8个国控点保持一致，分布在成都市东南西北中及清洁对照点（成都市第六水厂）等各个具有代表性的区域，反映了成都市目前的大气污染状况。

综上所述，采样期间的主要气象条件和当季主要气象条件基本一致，且代表了成都市具有代表性的各个区域，采集的样品能够反映成都市大气污染的现实状况，因此，本课题所采集的样品具有良好的代表性。

### 3.4.6 受体采样过程中的质量控制

#### (1) 受体采样的质量控制

①各台采样仪器均经检定合格，并在有效期内。每次采样前，对采样泵的流量进行标定，对不同采样仪器的采样体积进行校验。

②滤膜采样时，有专人负责巡检采样泵的流量计，课题负责人按一定频率进行抽检采样泵的流量计，并做好记录，防止因采样流量误差而影响浓度的准确性。

③雨雪天气不进行采样。

④滤膜样品在各个传输环节没有丢失。

⑤样品保存：受体样品采集后，有机膜存于干燥器中保存，石英膜存于干燥器并置于冰箱内保存。

#### (2) 样品称量的质控

(1) 裁剪空白滤膜时把参差不齐的边缘清理干净，防止滤膜丢失，影响尘重。受体样品称重时放入玻璃培养皿中，盖好盖，避免滤膜静电场干扰称

重的精度。

(2) 采样前, 空白有机滤膜在烘箱  $60\sim 70^{\circ}\text{C}$  条件下烘 1~2 小时, 空白石英膜在  $400\sim 500^{\circ}\text{C}$  条件下烘 2 小时, 去除滤膜中挥发份对称重的影响。

(3) 有机和石英滤膜在烘烤后放入干燥器中平衡 3 天, 进行充分的干燥平衡。采样后还放入干燥器中进行相同时间的干燥平衡, 去除水分对称重的影响。

### 3.5 源与受体样品的成分分析及数据处理

#### 3.5.1 源与受体颗粒物测试方法

本课题对源与受体样品进行化学组份的分析包括无机元素分析、碳分析和离子分析。在源与受体样品中这些化学组份的含量范围很宽, 从 ppm 到 100%, 有些成分的含量甚至在 ppb 数量级。因此选择灵敏度高, 准确度好, 前处理操作简便且分析范围广的方法是至关重要的。本课题选用的样品制备和分析测试技术如下:

①美国热电公司 ICP9000 (N+M) 型等离子体原子发射光谱仪分析 16 种元素: Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb;

②德国 Elementar Analysensysteme GmbH VarioEI 型元素分析仪, 分析 TC 和 OC;

③美国戴安公司的 DX-120 型离子色谱, 分析  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ;

#### 无机元素分析

##### (1) 无机元素分析

###### 样品制备

① 将采来的膜样品剪碎, 放入锥形瓶中, 加去离子水润湿, 加入分析纯的  $\text{HNO}_3$  15ml 和  $\text{HCIO}_4$  5ml, 在电炉上加热, 温度不能过高, 控制在  $100^{\circ}\text{C}$  以下 (调压器 80V)。试样与酸不断反应, 约 1 小时后, 有白烟冒出, 此时高氯酸  $\text{HCIO}_4$  开始分解, 再提高温度, 当酸剩余约 3ml 时, 将锥形瓶取下, 冷却后, 加入少许去离子水, 过滤残渣, 定容 15ml 试管, 待测。

② 有些纤维膜再温度高时, 容易着火, 所以应到随时仔细观察试样的变化, 消除危险 (如果是聚四氟膜就不会着火)。过滤后的残渣要放回原锥形瓶中, 用 20%KOH 溶液 30ml 煮沸半小时, 再过滤定容 50ml 容量瓶, 检测 Si

容量。

③ 准确称取团体粉末样品约 0.1 克左右，一式两份，一份用于模样品的处理，最后要滴加 HF 酸，所以应使用聚四氟烧杯；另一份用镍或铁地揭，在电炉上用 KOH 熔融，并定容 100ml 容量瓶，测 Si 含量。

④ 膜样品和固体粉末都可以用硝解炉溶解，将试样放入 25ml 硝化管中，加入 7ml  $\text{HNO}_3$  和 3ml  $\text{HClO}_4$ 。将硝化炉温度调到 100℃。这需要 24 小时，之后将炉温调到 260℃，直到  $\text{HClO}_4$  分解冒白烟。硝化管起到回流的作用。最后体积剩到 3ml 左右。这一过程也大约需 24 小时。试管定容到 15ml，可测定 Ti、Al、Mn、Ca、Mg、Na、K、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Co、Fe、V 等，但测 Si 仍需碱溶。

⑤ 在制备试样时，一般应带一个质量控制样，这里选择 GSD—6 标样，其方法应该相同于所选择的制备样品的方法。

⑥ 配制标准溶液：分别用光谱纯标准试剂，配成浓度为 1mg/ml 的储备液。做实验时，再分别稀释为浓度 10~100mg / l 不等的含有待测元素的混合标准溶液。

#### 实验条件

##### ① 基本参数：

功率 1.1KW                      观察高度线圈以上 16mm  
冷却气流量 17L/min        载气流量 0.5L/min

② 分析线选择：由于多通仪器通道已经确定，能够测定的元素其分析线均已确定。波长单位为埃米。列表如下：

Ti 3372	Al 2373	Mn 2576	Ca 3179
Mg 2790	Na 5889	K 7664	Cu 3247
Zn 2138	Si 2881	Pb 2203	Cr 2677
Ni 2316	Co 2286	V 3102	Fe 2594

③ 分析：启动仪器，描述，建立分析控制表，点燃等离子炬，标准化，样品分析。每测 10 个样品要测 GSD—6 控制样，以检验仪器是否正常，误差是否在控制范围内。如果分析时系统误差都在控制范围之外，这时要重新标准化，以保证分析数据的可靠与准确。

#### (2) 离子分析

本研究用 DX-120 型离子色谱仪对样品中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  进行定量

分析。分离柱为 AS4A-SC, 淋洗液用  $0.018\text{mmol Na}_2\text{CO}_3+0.017\text{mmolNaHCO}_3$  的混合溶液。

### ①样品的前处理

离子色谱最常用的样品前处理方法是用水和淋洗液直接浸提, 本研究为了提高固体样品中离子的溶解速度, 采用在超声波下提取的方法。称取粉末样品适量 ( $0.1000\sim 0.200\text{g}$ ), 膜样品用  $1/4$  石英膜的样品, 将样品浸泡在  $10.00\text{mL}$  去离子水中, 摇匀, 置于超声波浴下提取 10 分钟, 然后静置, 取上层清液用于离子色谱分析。

### ②标准曲线漂移校正

分别用浓度为  $1.0\text{mg/L}$ 、 $2.0\text{mg/L}$ 、 $4.0\text{mg/L}$ 、 $8.0\text{mg/L}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  标准溶液作为测定  $\text{NH}_4^+$  的标准曲线; 用浓度为  $4.0\text{mg/L}$ 、 $8.0\text{mg/L}$ 、 $16.0\text{mg/L}$ 、 $32.0\text{mg/L}$  的  $\text{KNO}_3$  标准溶液作为测定  $\text{NO}_3^-$  的标准曲线; 用浓度为  $5.0\text{mg/L}$ 、 $10.0\text{mg/L}$ 、 $20.0\text{mg/L}$ 、 $40.0\text{mg/L}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  标准溶液作为测定  $\text{SO}_4^{2-}$  的标准曲线, 采用内差法定量计算。每分析 20 个样品后, 用两个点的标准溶液进行标准曲线漂移校正。

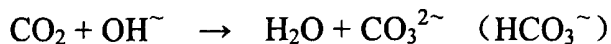
### ③精密度与检出限

用所列浓度分别制作  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  标准溶液各 5 个, 按上述方法测量试样的精密度与检出限, 如表 4-9 所示。

## (3) 碳分析

### ①原理

将样品(粉末样品或滤膜样品)置于热解炉的反应器内, 在氧气气流中不断升温。含碳化合物在达到一定温度条件下发生挥发、氧化、热解过程并生成二氧化碳, 通过电导率计的液体(碱液)发生化学反应, 使电导率计的电导率发生变化达到测定样品中含碳组份的目的。样品在  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  下燃烧热解



### ②测碳方法

前处理: 在常温条件下 ( $100^\circ\text{C}$  以下), 一些易挥发的含碳物质将挥发掉, 如乙醇、汽油等。将样品放在烘箱内, 在  $105^\circ\text{C}$  条件下烘 2 小时。主要是去除样品中的水分。

粉末样品, 称量  $2\sim 5\text{mg}$ ; 滤膜样品, 剪下相当于  $2\sim 5\text{mg}$  ( $120\sim 200$ ) 样品重量的滤膜样品各两份。



测定总碳：将经过前处理的样品置于托盘上的石英舟内，推入热解炉内的石英管中，加热升温至 1000~1100℃，为了缩短总碳的测定时间，实现快速测定，采用通氧助燃的办法。氧气为一般的工业用氧即可，氧气流量为 50~100ml/min。灰化时间在 8~30 分钟不等。根据电导率的变化曲线（标准曲线）计算样品的碳百分含量，此为总碳含量。

测定元素碳和有机碳：将经过前处理的样品加 1~2 滴稀盐酸（HCl），在 80~150℃ 条件下烘 4（粉末样品）~6（滤膜样品）小时，去除碳酸盐中的  $\text{CO}_3^{2-}$ 。而后将样品推入热解炉内的石英管中，加热温至 1000~1100℃，通氧助燃，灰化时间在 8~30 分钟不等。根据电导率的变化曲线（标准曲线）计算样品的元素碳 + 有机碳的百分含量。

### ③分析过程中的质量控制

对于高含量的样品采用高纯  $\text{CaCO}_3$  做监控样品，中低含量的样品采用地质的水系沉积物（GSD）做监控样品，控制分析的准确度（仪器的稳定性）。分析的相对误差如表 4-10 所示。

## 3.6 源与受体样品的成分分析及数据处理

污染防治重点实验室已经采用于 2007 年 1 月 24 日-2 月 6 日、2007 年 7 月 11 日-2007 年 7 月 17 日分别采集了环境空气中  $\text{PM}_{2.5}$ ，测定了每个时段的浓度，同时将两季平均得到冬夏平均  $\text{PM}_{2.5}$  的浓度，各采样点  $\text{PM}_{2.5}$  的浓度，各采样点的  $\text{PM}_{2.5}$  监测结果见表 3-9。同时得出了冬夏平均各个站位的成分谱，见表 3-10。

表 3-9 各采样点  $\text{PM}_{2.5}$  监测结果

采样点	冬季 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	夏季 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	冬夏平均
人民公园	217.33	85.55	151.44
塔子山	309.04	110.48	209.76
金牛坝	215.10	98.66	156.88
全市平均	247.16	98.23	172.69

表 3-10 成都市冬夏平均各个站位 PM<sub>2.5</sub> 成分谱 (ug/m<sup>3</sup>)

成分	人民公园		金牛坝		塔子山		全市	
	浓度	偏差	浓度	偏差	浓度	偏差	浓度	偏差
PM <sub>2.5</sub>	151.44	32.54	156.87	22.51	209.75	68.47	164.61	41.18
Na	1.9264	0.0816	1.6106	0.0370	3.0839	0.2485	2.2070	0.1224
Mg	0.6924	0.0455	0.6836	0.0496	0.7677	0.0746	0.7146	0.0565
Al	6.5886	0.1300	6.8934	0.0868	9.8999	0.6448	7.7940	0.2872
Si	11.4016	0.3585	10.9418	0.1085	15.0361	0.9433	12.4598	0.4701
K	2.2291	0.0933	2.2578	0.0358	3.4144	0.2506	2.6338	0.1266
Ca	4.5319	0.1817	5.0041	0.1593	4.2152	0.4517	4.5837	0.2642
Ti	0.2426	0.0225	0.1062	0.0055	0.1905	0.0347	0.1798	0.0209
V	0.0020	0.0001	0.0024	0.0000	0.0032	0.0002	0.0026	0.0001
Cr	0.0264	0.0037			0.0498	0.0155	0.0254	0.0064
Mn	0.0763	0.0048	0.0669	0.0048	0.0928	0.0161	0.0787	0.0086
Fe	1.6779	0.0530	1.7352	0.0233	2.3039	0.2261	1.9057	0.1008
Co	0.0221	0.0062	0.0095	0.0008	0.0080	0.0040	0.0132	0.0037
Ni	0.0181	0.0019	0.0046	0.0003	0.0105	0.0030	0.0111	0.0017
Cu	0.1968	0.0077	0.2177	0.0096	0.2207	0.0273	0.2118	0.0148
Zn	0.9207	0.0481	1.2198	0.0270	1.2207	0.0970	0.1204	0.0574
Pb	0.0860	0.0025	0.0654	0.0009	0.1130	0.0248	0.0882	0.0094
TC	50.0649	2.6105	54.3852	0.7763	69.7538	7.6336	58.0680	3.6735
OC	26.1352	0.8154	28.7264	0.4223	33.1933	3.8984	29.3516	1.7120
Cl <sup>-</sup>			0.0470	0.0020	0.4759	0.023	0.1743	0.0083
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.8448	0.1498	0.8483	0.0122	2.0873	0.5708	1.2601	0.2442
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	35.8521	4.1370	33.3063	1.1537	49.9235	4.0113	39.6940	3.1007

## 第4章 解析结果分析及验证

### 4.1 输入数据分析

本文采用了污染防治重点实验室在 2007 年 1 月 24 日-2 月 6 日、2007 年 7 月 11 日-2007 年 7 月 17 日测定了  $PM_{2.5}$  每个时段的浓度数据，同时将两季平均得到冬夏平均  $PM_{2.5}$  的浓度，各采样点  $PM_{2.5}$  的浓度，各采样点的  $PM_{2.5}$  监测结果见第三章表 3-1、表 3-2。将各个元素按照 PMF3.0 软件要求的格式进行排序，生成了元素浓度文件 Concentration Data File 和文件 Uncertainty File，两种文件的都是以电子表格的形式保存。

该软件不仅需要浓度文件，还需要不确定度文件 Uncertainty Data File。不确定度数据文件与浓度文件有一个转化关系式如下：

当各个元素的在每天的浓度小于或等于相应的 MDL(方法检出限)时，不确定度的值为：

$$Unc = 5/6 \times MDL$$

当各个元素在每天的浓度大于相应的 MDL(方法检出限)时，不确定度的值为：

$$Unc = \sqrt{(\sigma \times c)^2 + MDL^2}$$

其中， $\sigma$ -相对标准偏差；c-元素浓度；MDL-方法检出限；

#### 4.1.1 浓度/不确定度分析

输入数据的统计和浓度/不确定度发散点的描述在浓度/不确定度的屏上显示。其中信噪比 signal-to-noise(S/N)简要的说明了在测量值中的可变性是否是真实的，还是数据的干扰，其信噪比的计算如下：

$$\left( \frac{S}{N} \right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s)^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}}$$

其中 PMF3.0 软件计算出了  $PM_{2.5}$  中最小浓度值、百分点为 25% 的浓度值、百分点为 50% 的浓度值、百分点为 75% 的浓度值以及最大浓度值以及他们的信

噪比。通过收集的源样品数据带入 PMF3.0 软件中, 得出将见图 4-1。

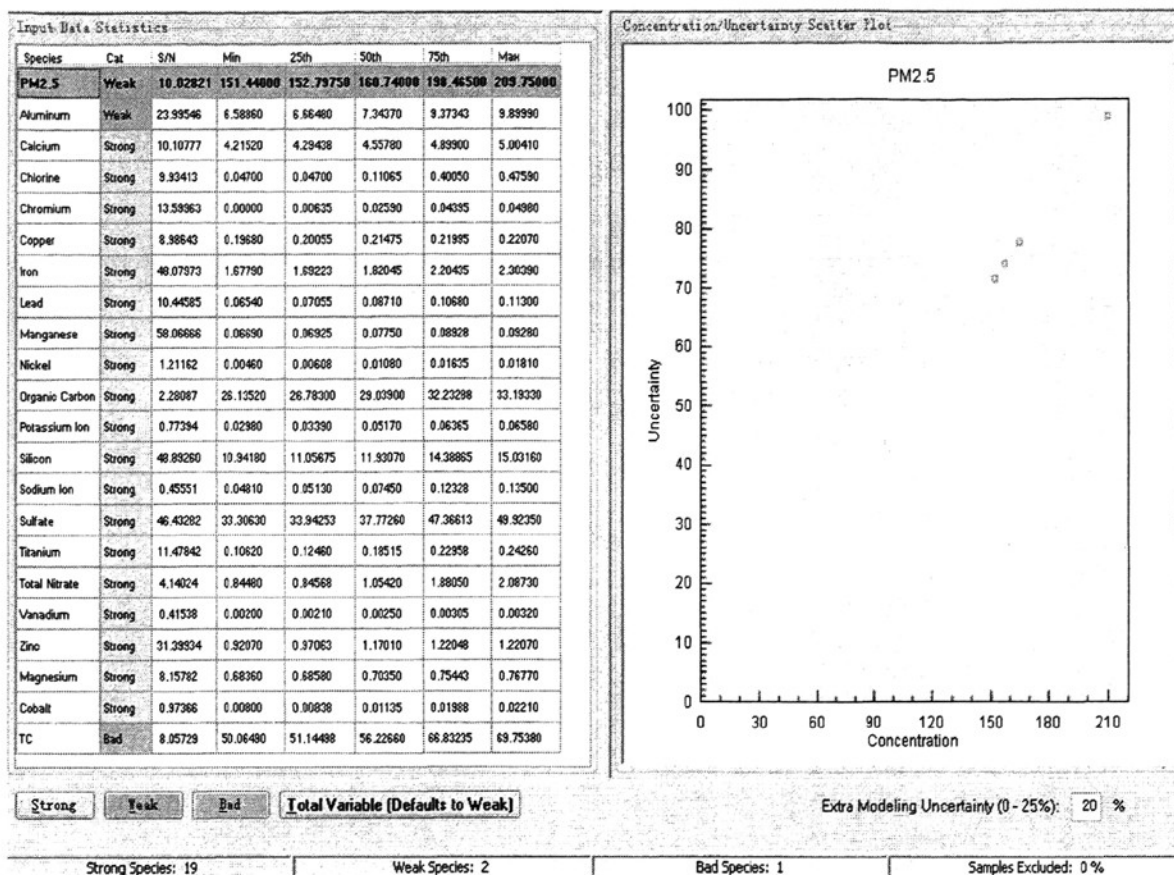


图 4-1 PM<sub>2.5</sub> 中各元素信噪比及百分点浓度图

#### 4.1.2 元素浓度变化规律

本次论文统计了 PM<sub>2.5</sub>、Al、Ca、TC、OC、Si 等各个元素浓度随时间的变化的值, 并生成了图片, 具体如下:

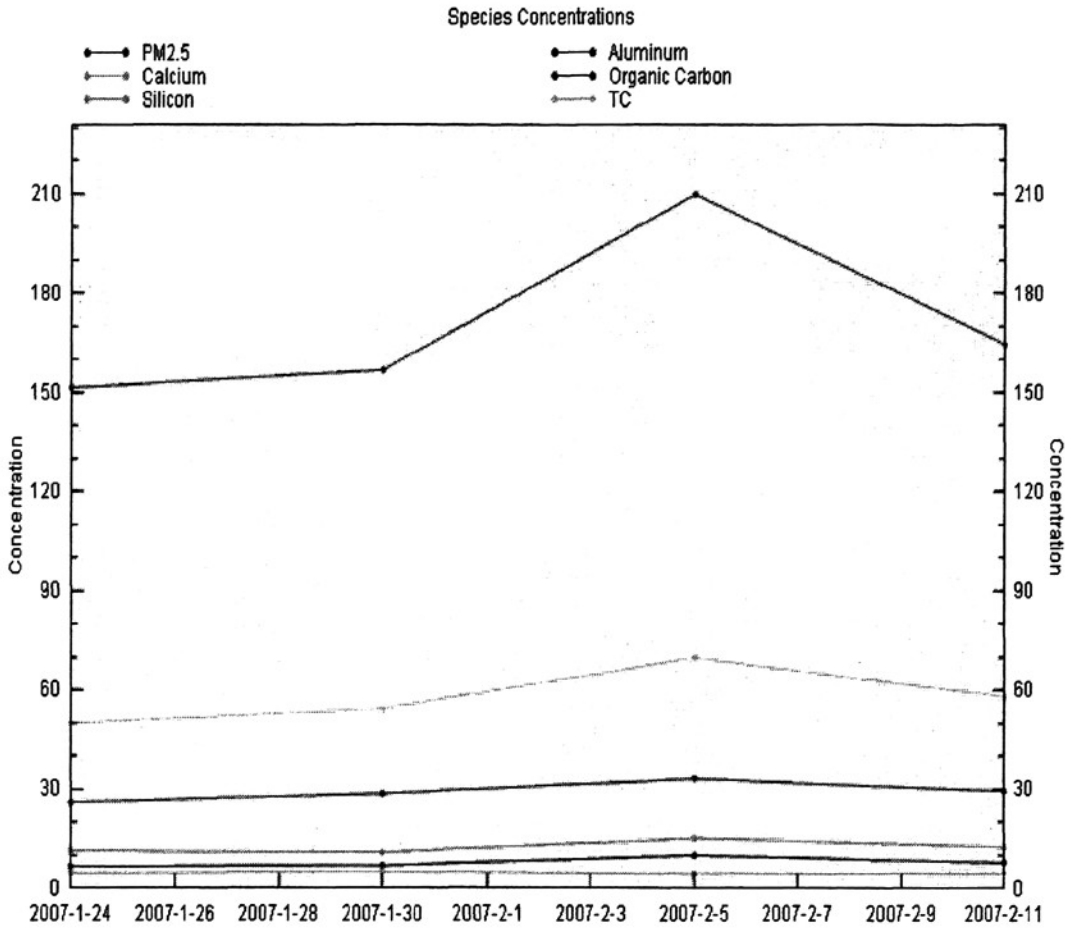


图 4-2 各元素浓度变化曲线图

由上图 4-2 可知,  $PM_{2.5}$  的浓度最大值达到将近  $210\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最小值达到了  $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 其次为 TC 最大值达到了  $70\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最小值达到了  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 接着则是 OC 浓度最大值为  $33\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最小值达到了  $28\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### 4.1.3 各个源标识元素

本次论文将成都市的污染源分为 6 类: 它们分别是土壤尘、扬尘、建筑水泥尘、燃煤尘、道路尘、机动车尾气尘等。 $PM_{2.5}$  不同颗粒物排放源中的化学成分, 见表 4-1。

表 4-1 PM<sub>2.5</sub> 不同颗粒物排放源中的化学成分

源类型	化学成分百分含量			
	<0.1%	0.1-1%	<1-10%	>10%
土壤尘	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、V、Pb、Cu、 Co、Zn、Ni	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Cr、Mn、 Ti、Mg、OC	K、Na、TC、Fe、 Ca	Al、Si
扬尘	V、Cr、Co、Cu、Mn、 Zn	Ti、Mg、K、Na、 Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Fe、Al、 Si、Ca	TC、OC
建筑水 泥尘	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Cu、V、Co、 Pb、Ni、Zn、Mn、Cr	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Ti、Mg、 OC	K、Na、Fe、TC、 Al	Si、Ca
燃煤尘	Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cr、V、Ni、 Co、Cu、Zn、Pb、Mn	Ti、Mg、K、Na、 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe、Ca、Al、Si	OC、TC
道路尘	Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、V、Co、Pb、 Cu、Cr、Zn、Mn	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Ti、Mg	Na、K、OC、Fe、 TC、Al、Ca	Si
机动车 尾气尘	Co、Ni、Cr、Mn、Pb、 V、Cu	Ti、Zn、Mg、K、 Al、Na、Cl <sup>-</sup> 、Ca、 Si、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OC、TC

由上表可知，土壤尘的标示元素为 Al、Si；扬尘的标示元素为 TC、OC；建筑水泥尘的标示元素为 Si、Ca；燃煤尘的标示元素为 OC、TC；道路尘的标示元素为 Si；机动车尾气的标示元素为 OC、TC。

## 4.2 模型执行

根据 EPA positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide<sup>[33]</sup>上的说明可知：运行数量默认值为：20；因子数目为源种类的数目该值为 2 类；将输出文件的文件名命名为：6456，种子文件为：Random，然后直接点运行，如图 4-3 所示：

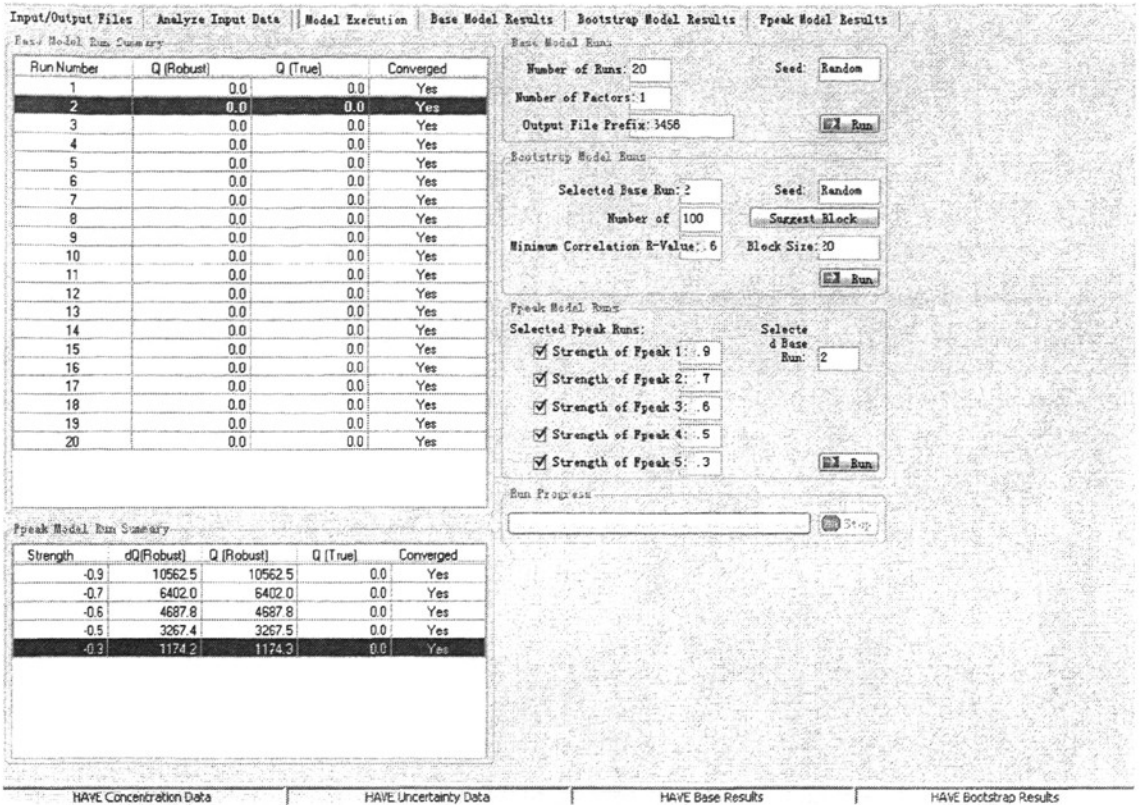


图 4-3 模型运行参数设置界面

## 4.3 基础模型结果

### 4.3.1 观测/预测发散点

输入的观测值和预测值之间的比较对判定模型是否与单个元素很好的拟合有用。在观测值和预测值之间没有很好的相关性的元素应该被使用者计算来判定它们是否应该累重，还是从模型中排除。

在 PMF3.0 软件中的 O/P Scatter Plot 按钮显示了每个元素的基础运行统计数据。这些数据通过使用观测和预测浓度计算出来的来指示每个元素与模型的适合程度。这些统计数据是系数  $r^2$ , intercept, intercept SE (标准误差), Slope, Slope SE 和 SE 这个表指示了是否剩余数据得到正常的分配，它们通常是被 Kolmogorov-Smirnoff 测试所决定的。如果测试数据指明了剩余数据没有正常的分配，使用者应该认真检查剩余无关的数据的柱状图。如果不是所有的统计数据都可以看到，使用者可以用在底部的滚动条和边上的表格演示另外的统计数据。这些统计数据是以 \*\_diag output 的文件形式提供的。

在 PMF3.0 软件中的 O/P Scatter Plot 按钮显示选择元素的观测 (X axis) 和预测 (Y axis) 浓度数据。一条蓝色的 1:1 的线是在这一块地方提供的用来参考, 衰退的线被用来在红线上打点显示。如图 4-4 所示:

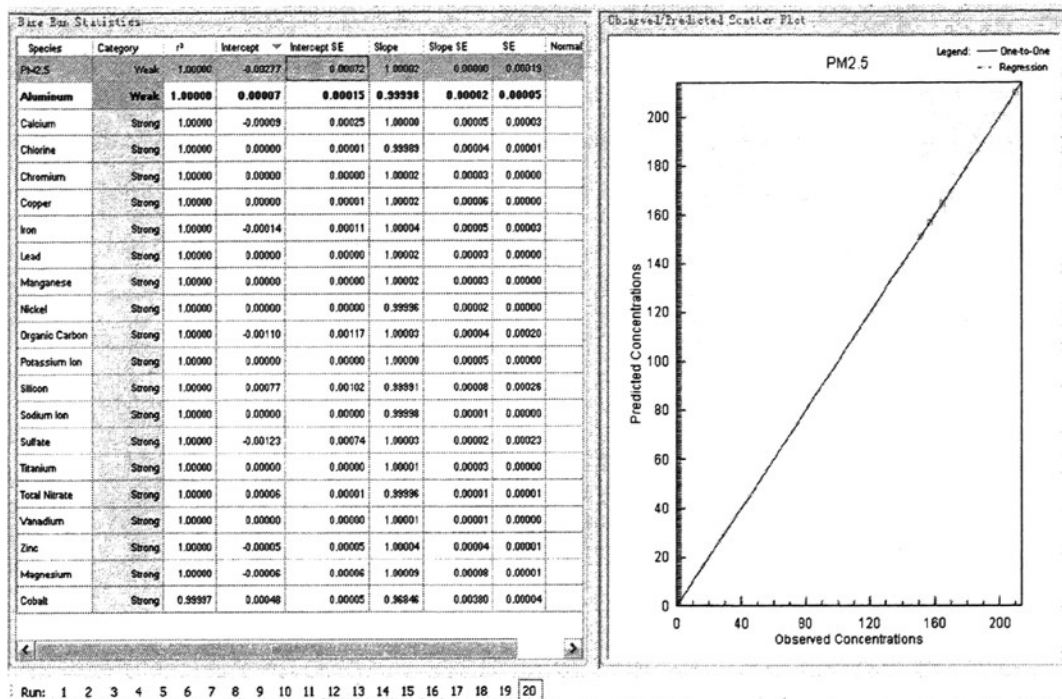


图 4-4 各元素观测/预测发散点图

由上图可知, 模型与单个元素在一条线上, 模型与单个元素是拟合的。

#### 4.3.2 观测/预测时间系列

在 PMF3.0 软件中, 在“O/P Scatter Plot”屏幕上显示了一段时间系列的数据与在“O/P Time Series”屏幕同样时间段内显示的数据是一致的。在“O/P Time Series”屏幕中, 当数据靠近鼠标的指针时就会出现一条打了点的黑色的垂直的参考线。当使用者选择的了元素的时候, 元素的观测数据就会以蓝色出现, 元素的预测数据就会以红色显示。使用者可以观看这个显示屏来判定在什么时候模型与观测数据会拟合得好。如果特殊的样品不能通过元素很好的构建模型, 那么建议排除那些样品, 重新运行。成都市的源样品的数据经过了处理, 得到了 PM<sub>2.5</sub>、Si、Al、TC、OC、Ca 的浓度随时间的变换图 4-5。



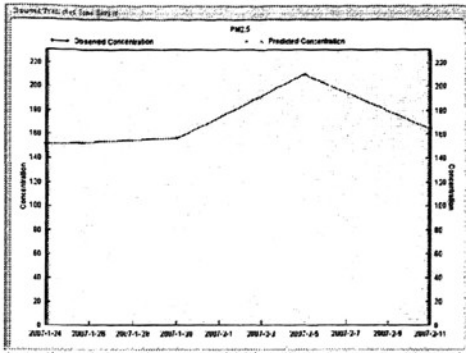
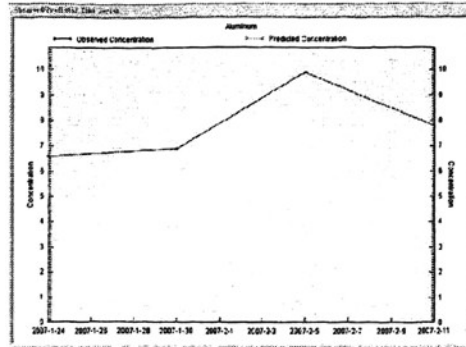
图 4-5 (a) PM<sub>2.5</sub> 浓度变化曲线图

图 4-5 (b) 铝元素浓度变化曲线图



图 4-5 (c) 硅元素浓度变化曲线图

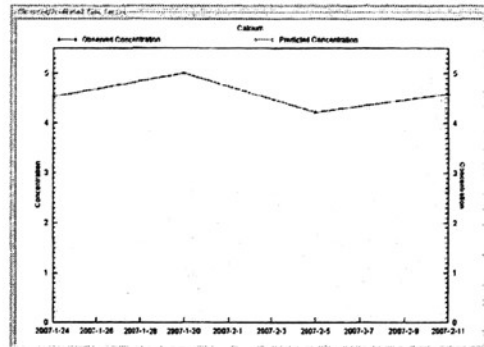


图 4-5 (d) 钙元素浓度变化曲线图

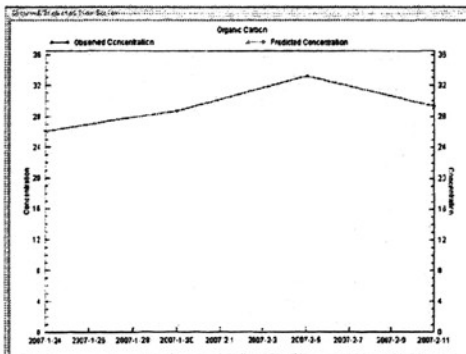


图 4-5 (e) OC 浓度变化曲线图

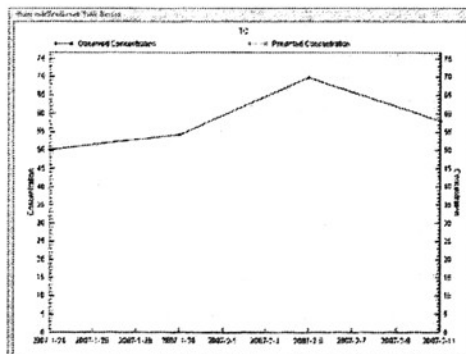


图 4-5 (f) TC 浓度变化曲线图

### 4.3.3 每个元素对因子的贡献

通过 PMF3.0 软件解析的因子可以在“Profiles/Contribs”按钮上显示。两个图可以显示每一个因子，一个因子显示了因子侧面，另一个显示每一个因子样品的贡献。这个在顶部的侧面图显示了每一个元素的质量对因子的分配以淡蓝色条块标示。每种元素对因子的百分比贡献用红色的小块标示。质量块相对于左边的 Y 轴，这是对数尺度的。元素百分比与右边的 Y 轴相对应。底部的图显示了通过样品每个因子对总质量的贡献。橘红色的参考线表示了年份，这个图是标准化的以致于对每个因子的所有贡献值的均值是 1。如果总

---

的变量被选择，使用者可以在显示屏底部的左下角选择“质量单元”在同样的单元里显示贡献值作为总质量。如果这个选项被选择，图形用户界面通过在那个因子中的总的可变质量乘以贡献值。如果总的变量中没有质量给因子分配，图形用户界面不会显示，它会代替显示“这个运行因子的总的变量质量是 0”，经过 PMF3.0 软件的计算，得出了如下的结果：

---

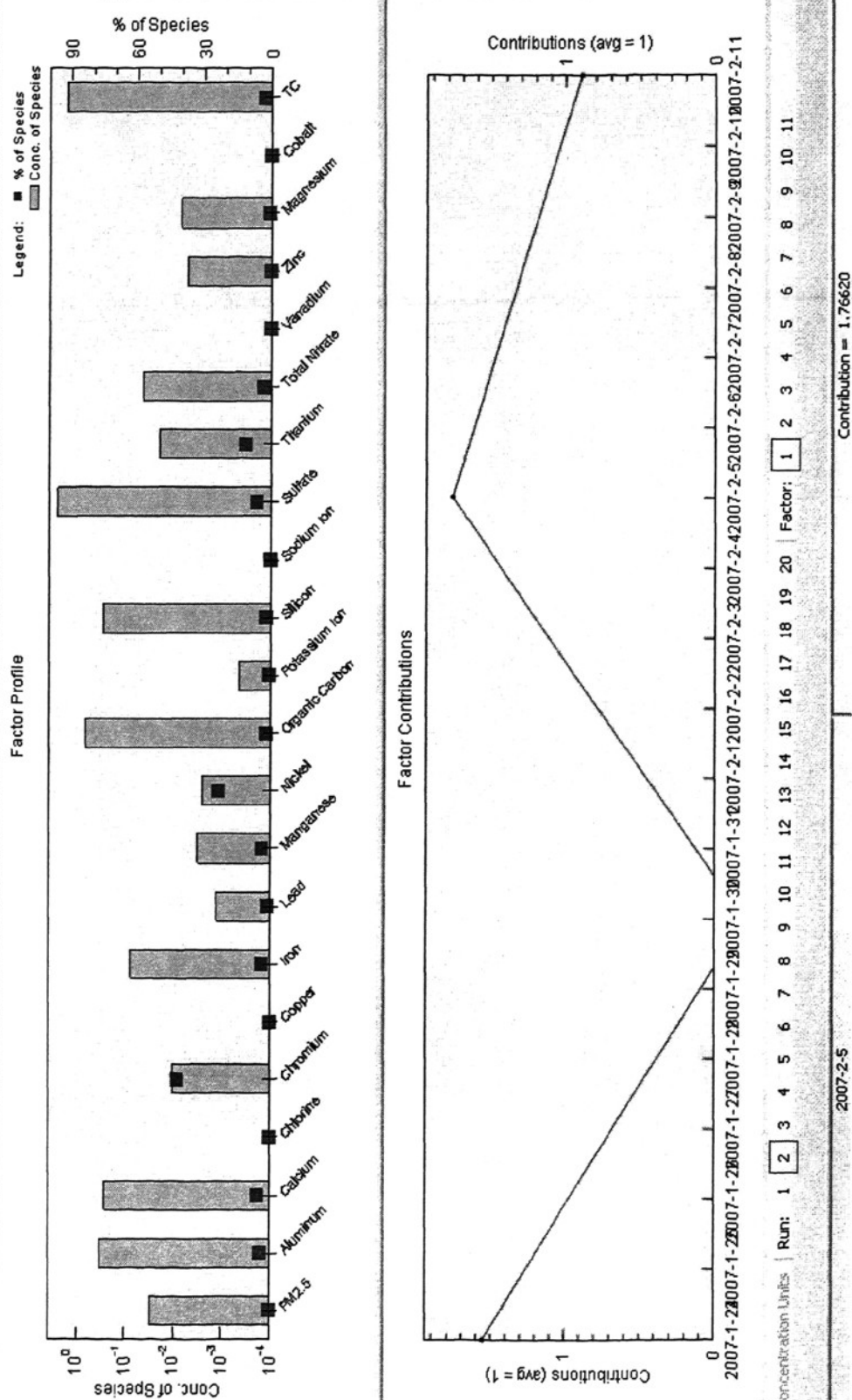
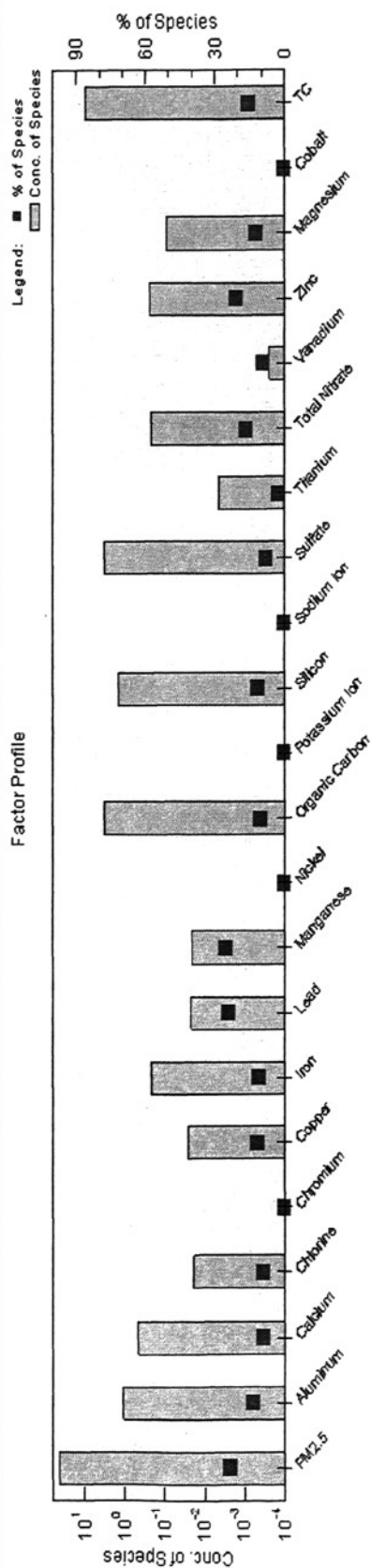
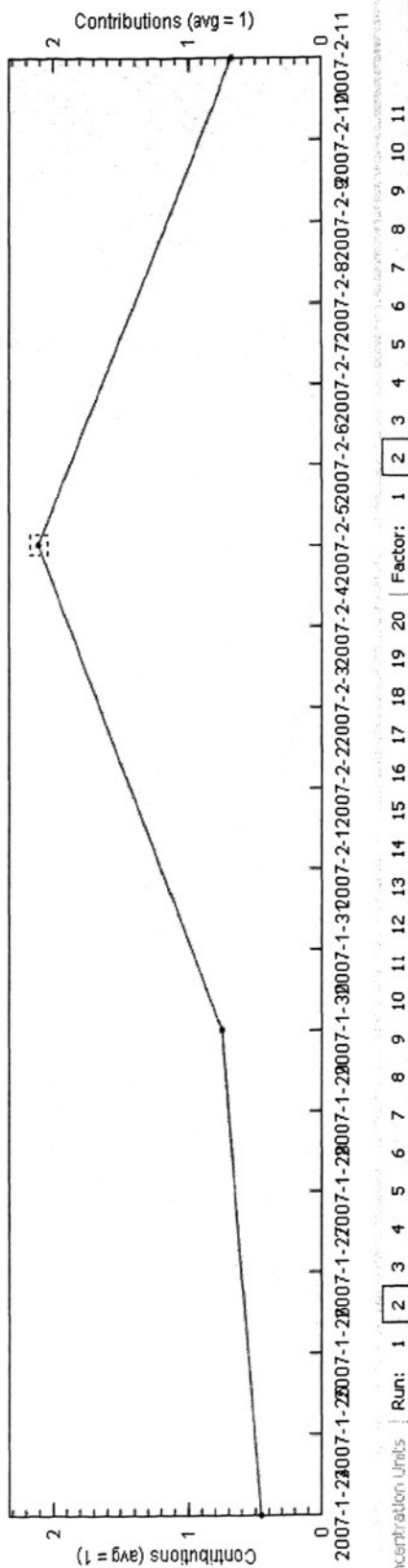


图 4-6 各元素对因子 1 的质量分配及贡献值

Factor Profile



Factor Contributions

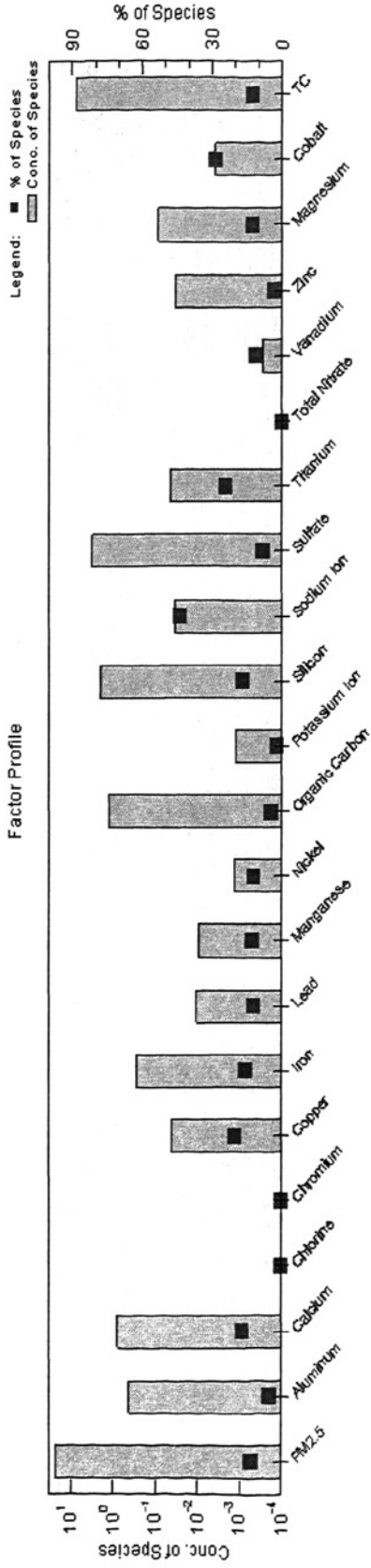


Concentration Units | Run: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 | Factor: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

2007-2-5 Contribution = 2.11260

图 4-7 各元素对因子 2 的质量分配及贡献值

Factor Profile



Factor Contributions

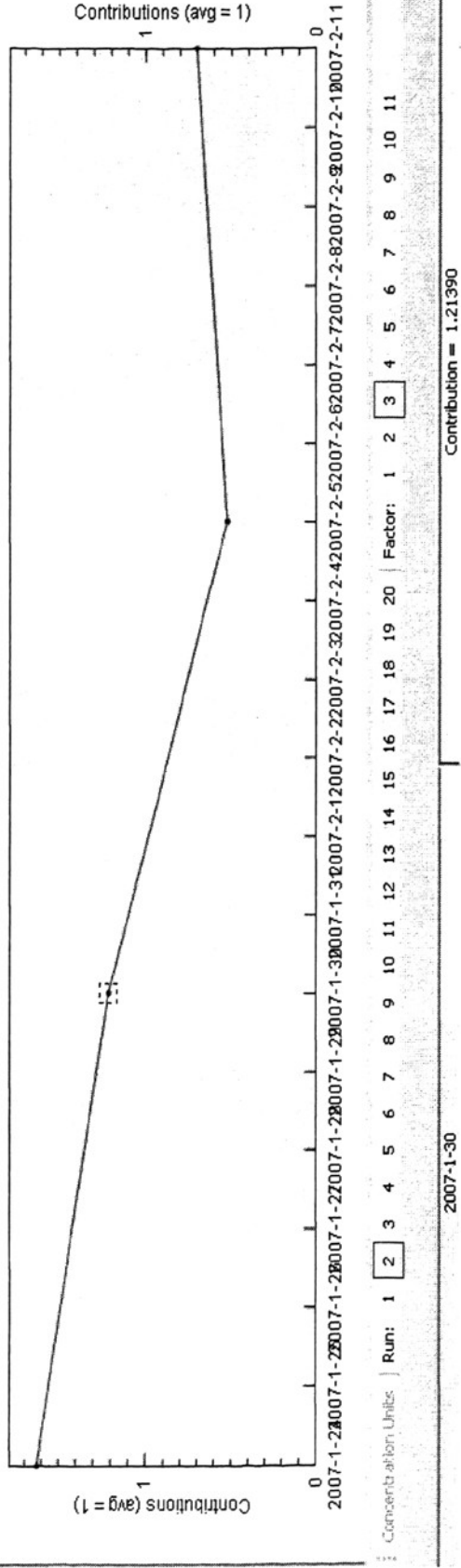


图 4-8 各元素对因子 3 的质量分配及贡献值

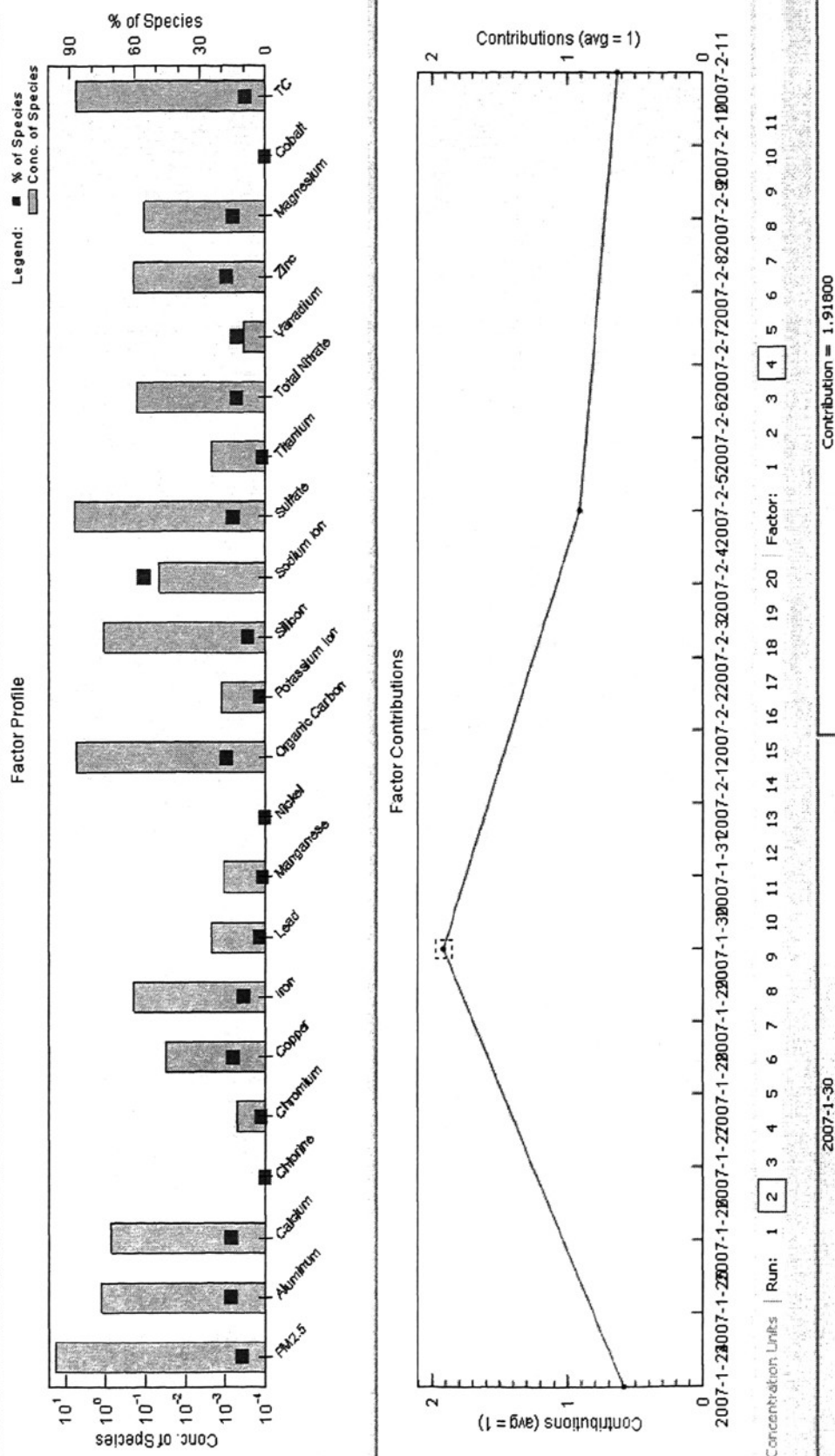


图 4-9 各元素对因子 4 的质量分配及贡献值

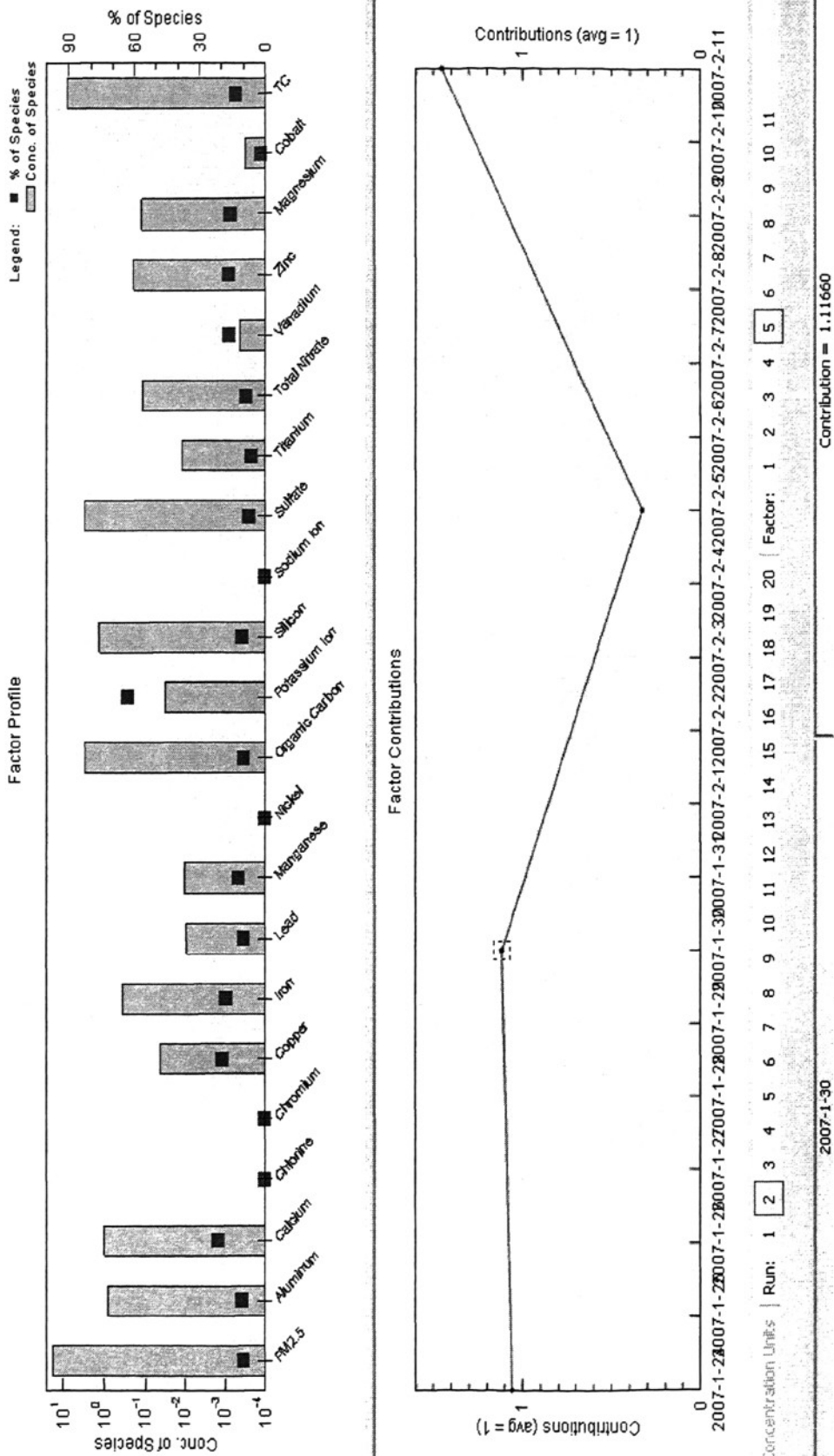
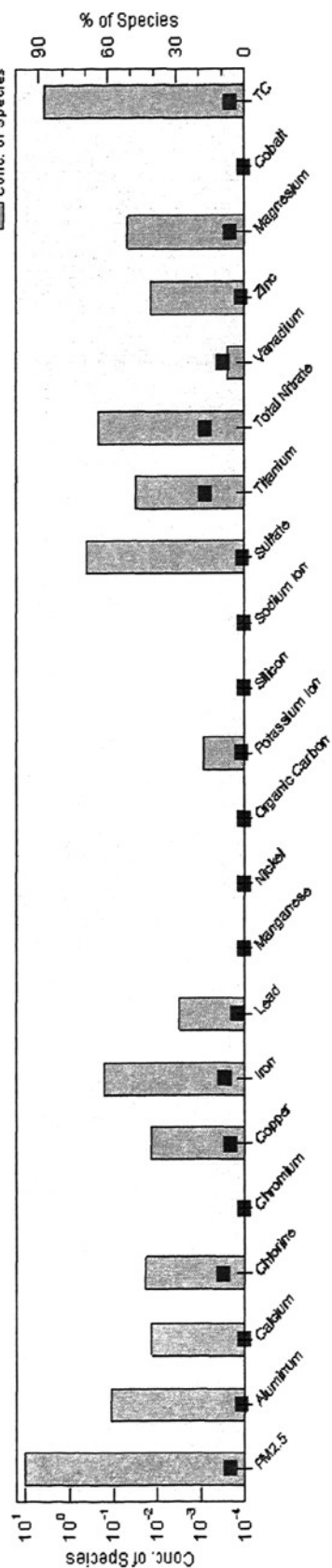
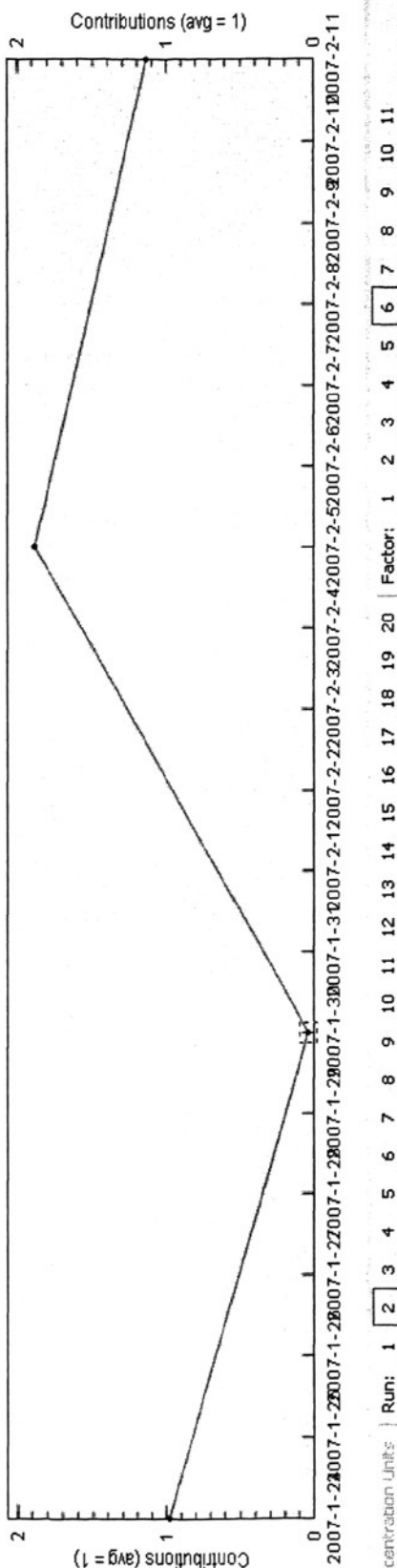


图 4-10 各元素对因子 5 的质量分配及贡献值

Factor Profile



Factor Contributions



Concentration Units | Run: 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Factor: 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11

2007-1-30

Contribution = 0.04075

图 4-10 各元素对因子 6 的质量分配及贡献值



由上图可知：①对因子1贡献最大的前三位元素分别是：Sulfate、TC、OC的质量，元素对因子1的质量贡献为： $\log_{10}^{0.5}$ 、 $\log_{10}^{0.3}$ 、 $\log_{10}^{0.8}$ ，元素对因子1的贡献率在7%、4%、4%；②对因子2贡献的前三位元素是：TC、Sulfate、OC，他们的质量贡献分别是： $\log_{10}^{1.0}$ 、 $\log_{10}^{0.5}$ 、 $\log_{10}^{0.5}$ ，对因子2的贡献率分别是：15%、9%、10%；③对因子3贡献最大的前三位元素分别是TC、Sulfate、Silicon，它们的质量贡献最大，他们分别是： $\log_{10}^{0.9}$ 、 $\log_{10}^{0.6}$ 、 $\log_{10}^{0.3}$ ，元素对因子3的贡献率分别是：13%、9%、17%；④对因子4贡献的前三位元素是：TC、OC、Sulfate，它们对因子4的质量贡献分别为： $\log_{10}^{0.6}$ 、 $\log_{10}^{0.6}$ 、 $\log_{10}^{0.6}$ ，元素对因子4的贡献率分别为：10%、18%、15%；⑤对因子5贡献最大的前三位元素分别是：TC、Sulfate、OC，它们的质量贡献分别是： $\log_{10}^{0.85}$ 、 $\log_{10}^{0.4}$ 、 $\log_{10}^{0.4}$ ，贡献率为14%、8%、10%；⑥对因子6贡献最大的前三位元素分别是：TC、Sulfate、Total Nitrate，它们对因子6的质量贡献分别是： $\log_{10}^{0.6}$ 、 $\log_{10}^{0.6}$ 、 $\log_{10}^{0.4}$ ，对因子6的贡献率为7.5%、2.0%、18%。

#### 4.3.4 总贡献值

在PMF3.0软件运行下，通过“Aggregate Contribs”按钮三个子屏幕中的一个，三个矩形区域图被显示出来。一个箱体区域显示关于数据分配消息。在这些区域，箱体描述了内部四等分的范围，红线描述了中间浓度，在箱体以上或以下延伸的那些线分别是浓度值的第95和第5个百分点。蓝色的虚线连接每个箱体中间的值。X轴是给分组和通过每个箱体数据点描述的数量。一个特别大或特别小的箱体是由太少的数据所造成的。如果这是一个案例，箱体不应该被用在与其他箱体的比较上。这个“Aggregate Contribs”按钮在如下面显示出来，顶端的图为了逐年选择因子，显示出了箱体区域。中间的是按季节；最下面的按照每个星期的天数来划分的，每年、每季、每个星期对各个因子的总贡献如下图4-11中所示：

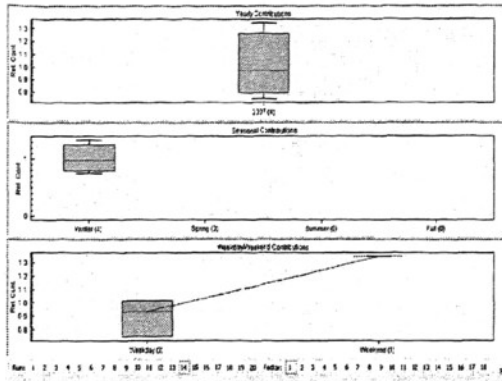


图 4-11 (a) 各个年、季节、星期对因子 1 的总贡献值

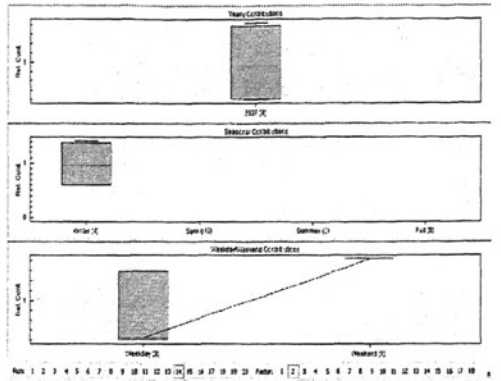


图 4-11 (b) 各个年、季节、星期对因子 2 的总贡献值

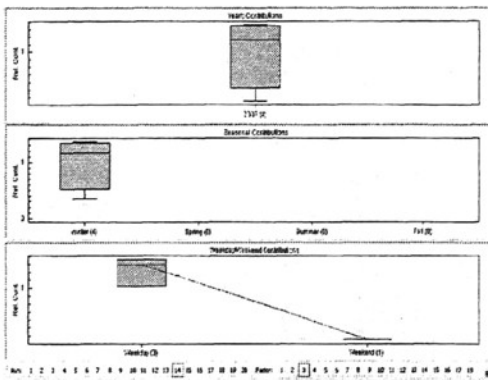


图 4-11 (c) 各个年、季节、星期对因子 3 的总贡献值

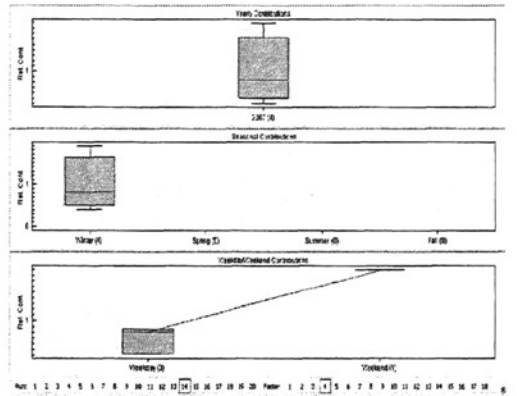


图 4-11 (d) 各个年、季节、星期对因子 4 的总贡献值

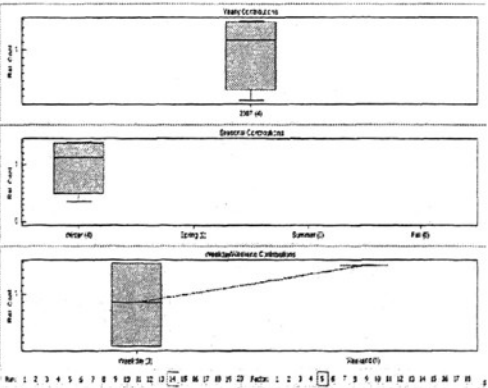


图 4-11 (e) 各个年、季节、星期对因子 5 的总贡献值

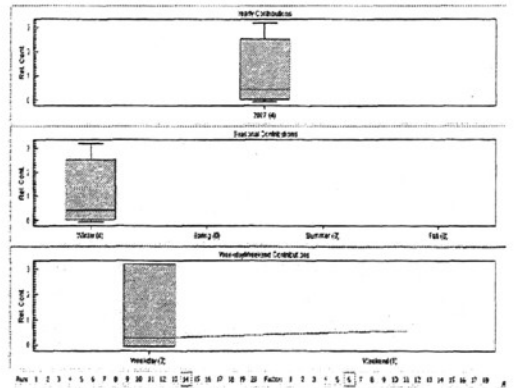


图 4-11 (f) 各个年、季节、星期对因子 6 的总贡献值

### 4.3.5 因子与因子的相关关系

一个“G-Space Plot”按钮显示出了一个因子与相反另一个因子的发散点可以用来决定是否解决方案在解决空间中充满和或者是它是否旋转不明确。如果解决方案完全满足解决空间，发散点的边缘将会与轴向对应。使用者从在屏幕左边的列表中选择 Y 轴的一个因子和 X 轴的一个因子，这些因子的发散点就

会在右边的显示屏中出现。使用者可以通过 Fpeak 选项开发不同旋转路径，如下所示：

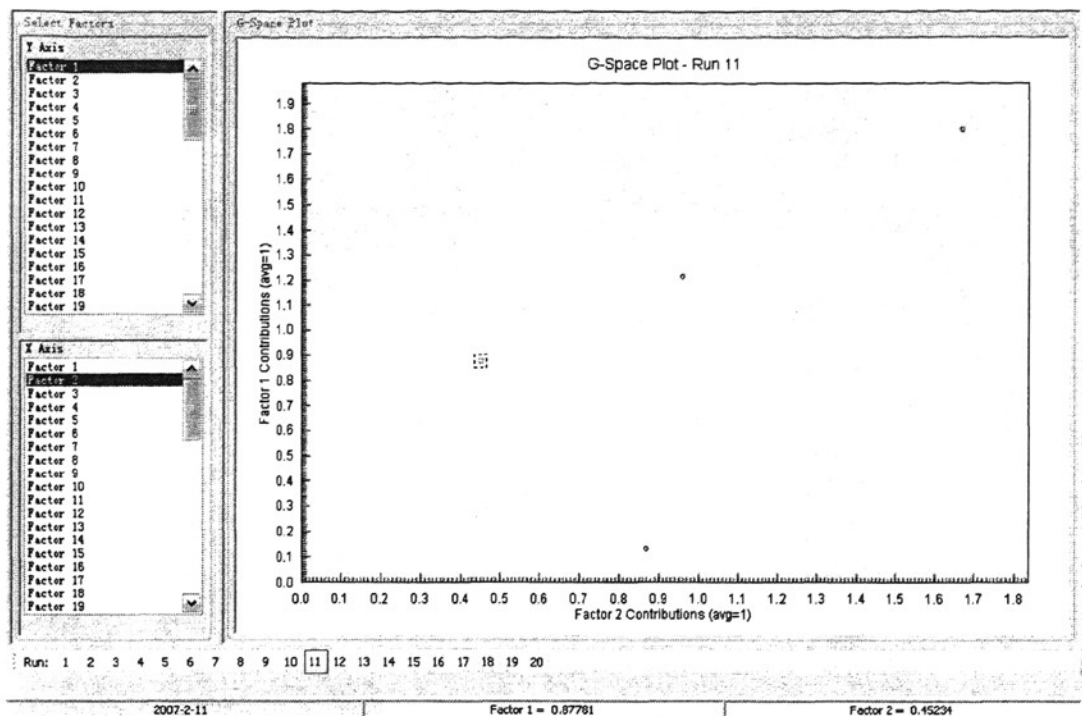


图 4-12 各个因子之间的相关关系

上图显示的是因子 1 和因子 2 之间的相关关系。他们不在一条线上，因此因子 1 和因子 2 是不相关的。

#### 4.4 迭代结果

在迭代运算中的可变性将会以图形的形式在“Box Plot”显示屏中显示。两个图在这里已经有描述了：在每个元素的百分比的可变性中以及每个元素的浓度可变性与在“Summary”按钮中的因子侧面表中的可变性相对应。在这两个箱体区域，箱体展示了迭代运算四分点内部的范围。这个水平绿颜色的线描述了迭代运算的中值。红色交叉的线说明了在四分点范围外部的值。基础的运算是为了参考而以蓝色箱体显示。在四分点范围以外的值是通过红色的十字来显示的。在这个屏幕的底部，基础的运算数字变成了灰色，再也不能将它选中了；然而用来迭代的基础运算以橙色显示。使用者可以通过单击在屏幕底部的因子数据来选择他们需要观看的因子。选择“U”可以显示未标明因子的概况。如果有未标明的因子，这些图只剩下空白。各个因子中的元素百分比可变性及元素浓度可变性图如下所示：

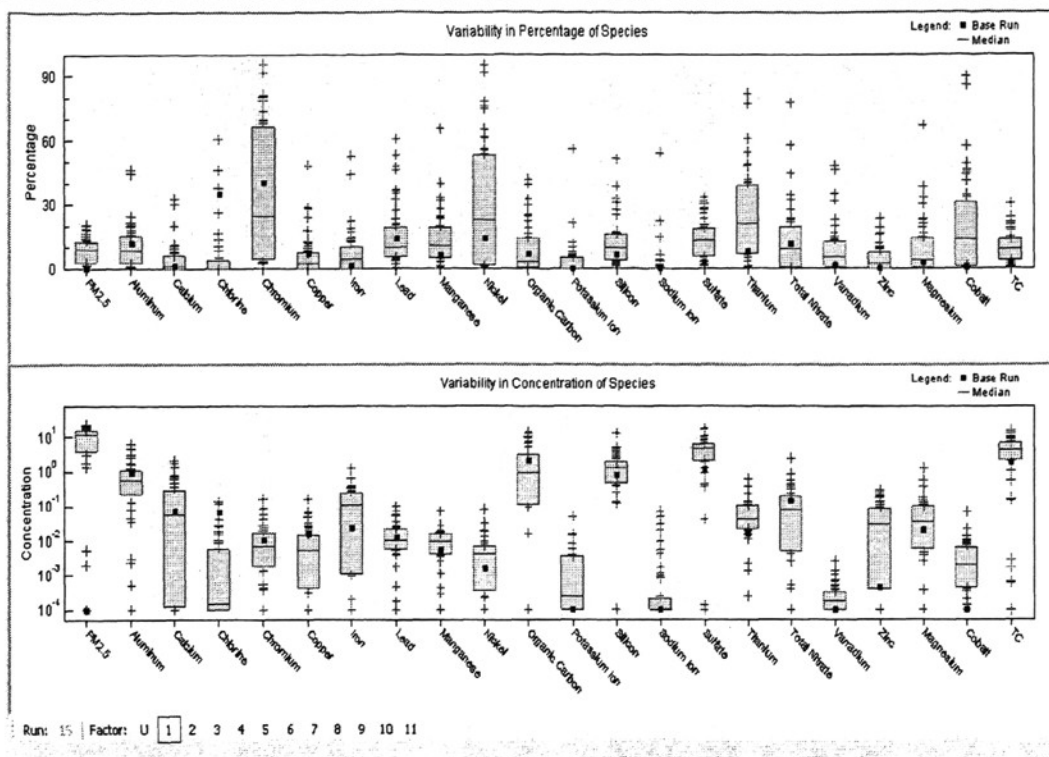


图 4-13 因子 1 中元素百分比可变性及元素浓度可变性图

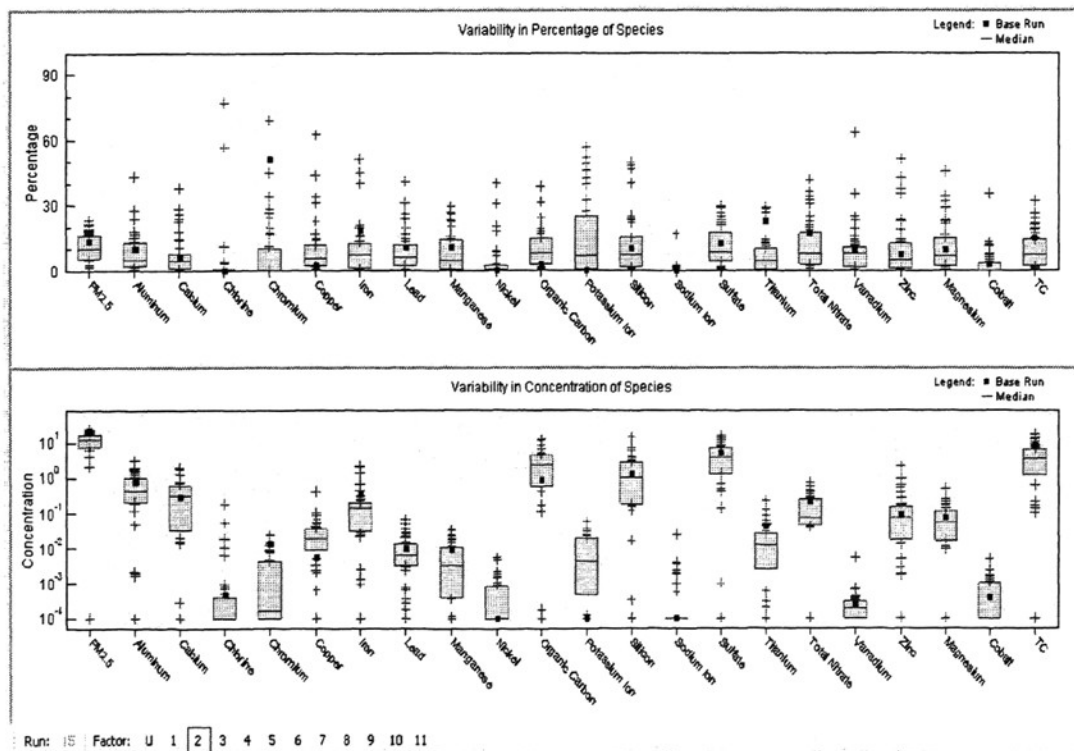


图 4-14 因子 2 中元素百分比可变性及元素浓度可变性

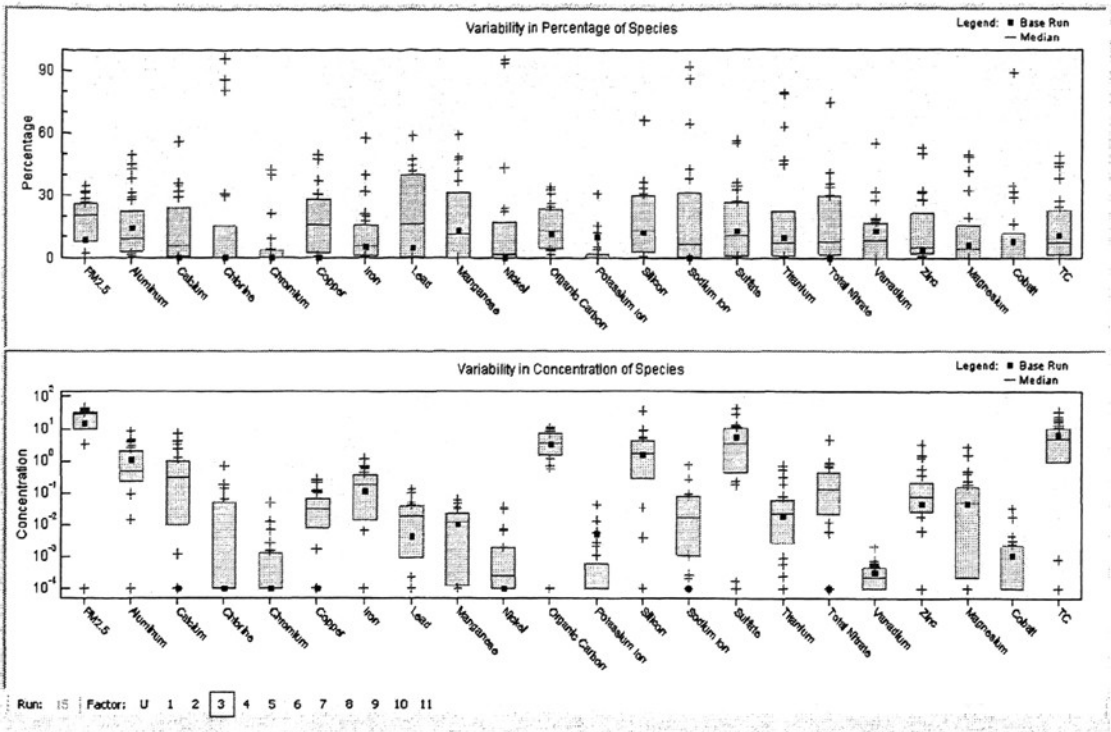


图 4-15 因子 3 中元素百分比可变性及元素浓度可变性

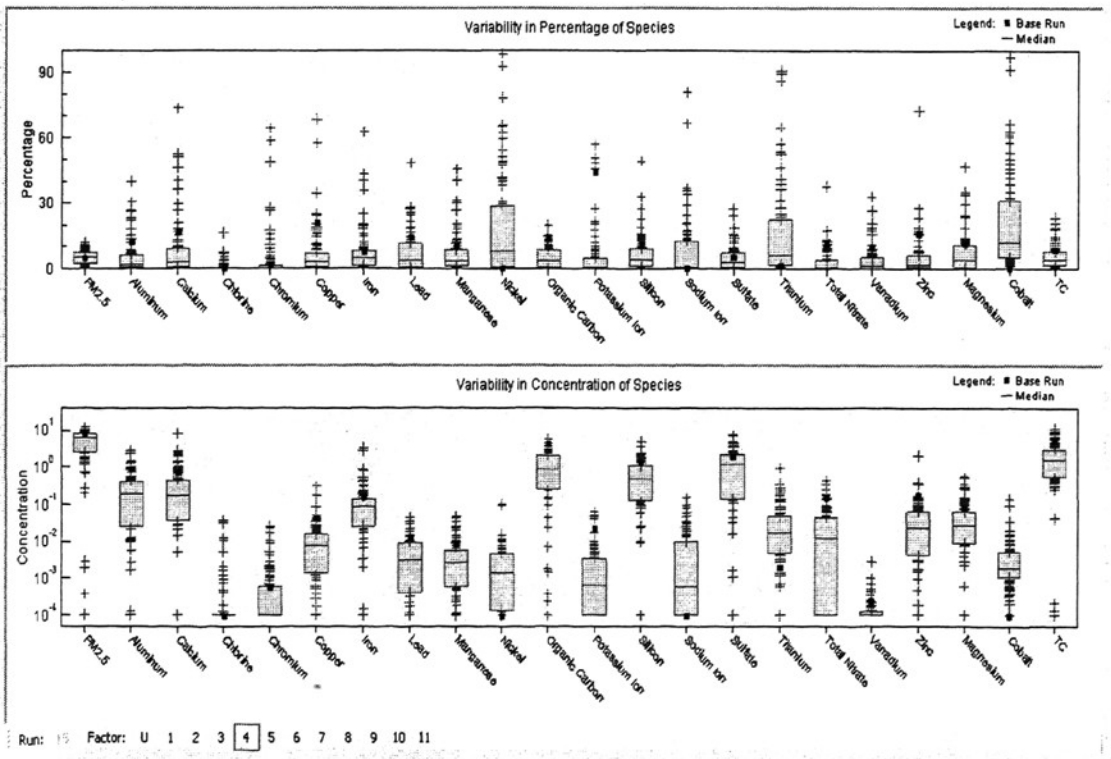


图 4-16 因子 4 中元素百分比可变性及元素浓度可变性

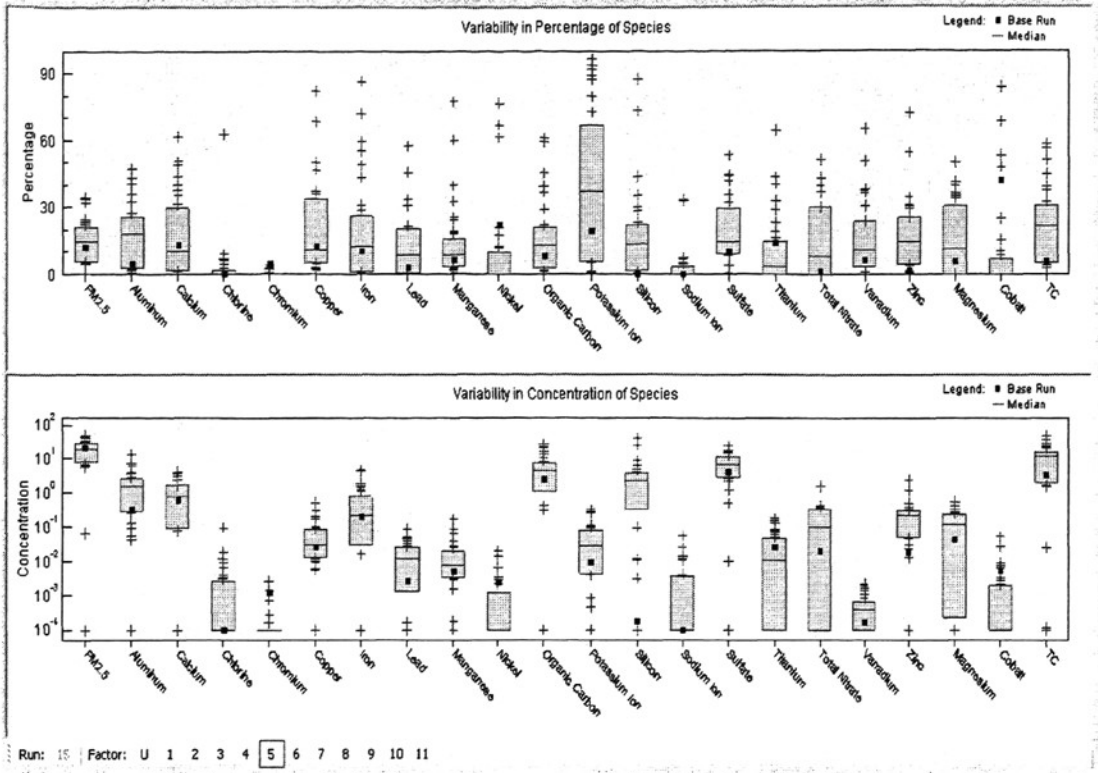


图 4-17 因子 5 中元素百分比可变性及元素浓度可变性

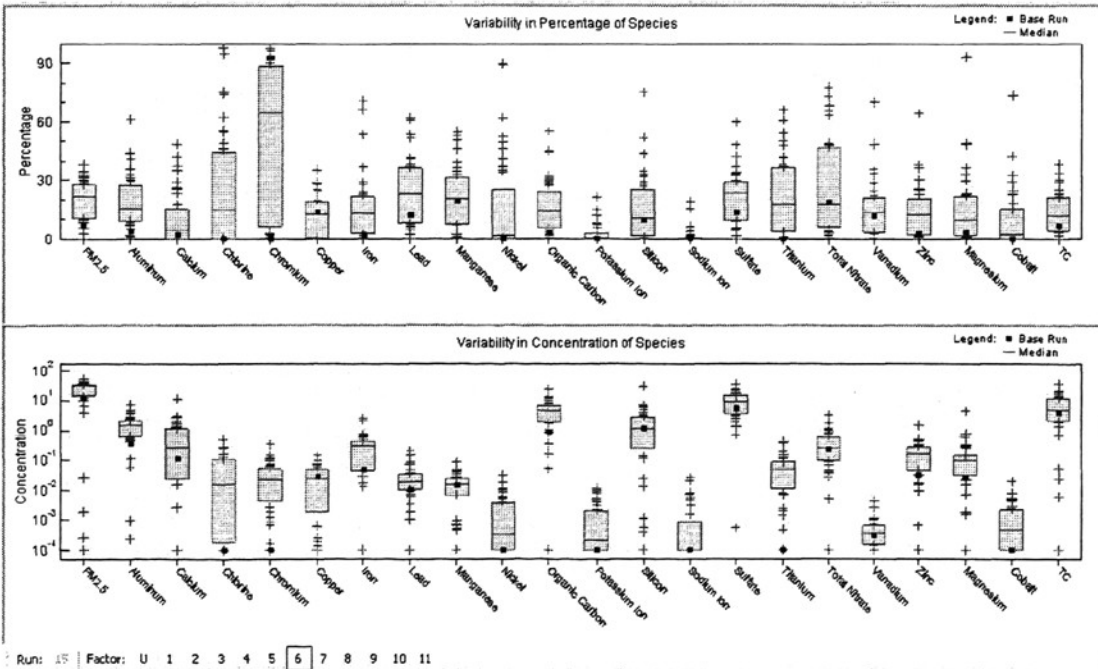


图 4-18 因子 6 中元素百分比可变性及元素浓度可变性

## 4.5 Fpeak 模型运算

当一对因子矩阵(G 和 F)可以转化成另一对矩阵( $G^*$ 和  $F^*$ )时,同样的 Q-Vale 值被旋转。他们之间的转化关系如下:

$$G^*=GT \text{ and } F^*=T^{-1}F$$

矩阵 T 是一个  $p \times p$ , 非单数形式的矩阵。在 PMF3.0 软件中, 这个不是严格的旋转而是对 G 和 F 一个线性的转化。如果没有一个新矩阵中的元素小于 0, 由于在 PMF3.0 软件中非负的限制, 旋转只是一个可能。如果旋转是不可能的, 则解是唯一的。

为了得到一些解, 非负的限制是可以确保在解中旋转明确。如果在 F 矩阵和 G 矩阵中有足够的 0 值, 解不会在真值中旋转出去。然而, 在很多情况下, 非负的限制不足以阻止从真值中旋转出去。为了判定一个错误的旋转的发生, 使用者应该针对初始解中的每一对因子检测 G 空间的区域。一个不合适的旋转解将会间接的移动以致于不与轴相对应。所有的 G 空间区域不需要为了旋转而得到一个解而去移动。比如说, 只有一些因子在解中是不正确的。在这些情况下, 为了准确的使用模型计算的结果, 解必须要旋转回真解。在 PMF3.0 软件中, 使用 Fpeak 可以实现这个操作。

在使用 Fpeak 时, 随着没有施加的旋转和选择一个运行作为开始点, 使用者应该完成运行的成倍增加。使用这个基础案列的运行, 使用者应该使用一些 Fpeak 值来演算不同的旋转, 应该注意 Fpeak 旋转不是一直都需要的。

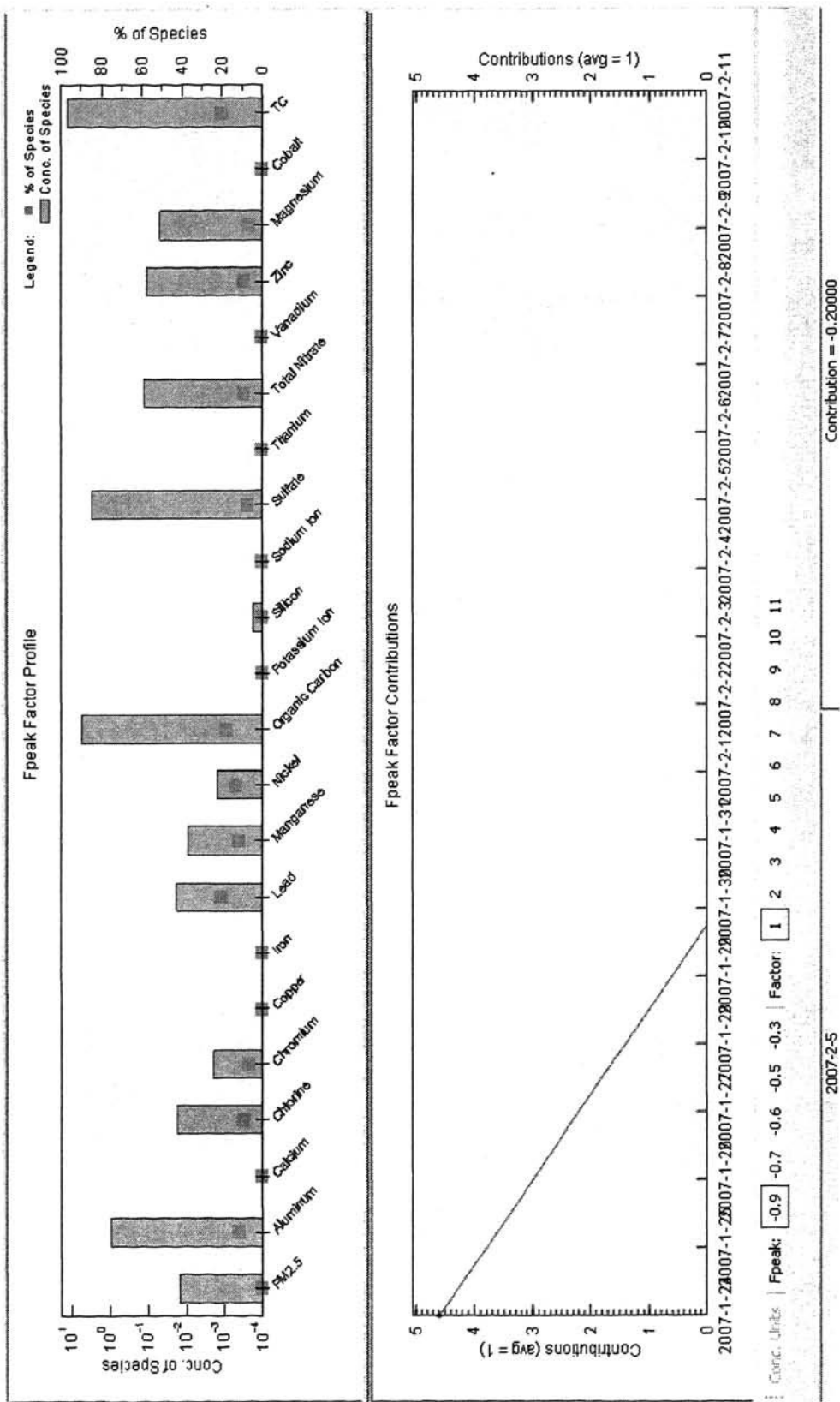


图 4-19 各元素对因子 1 的旋转因子贡献值及质量分配





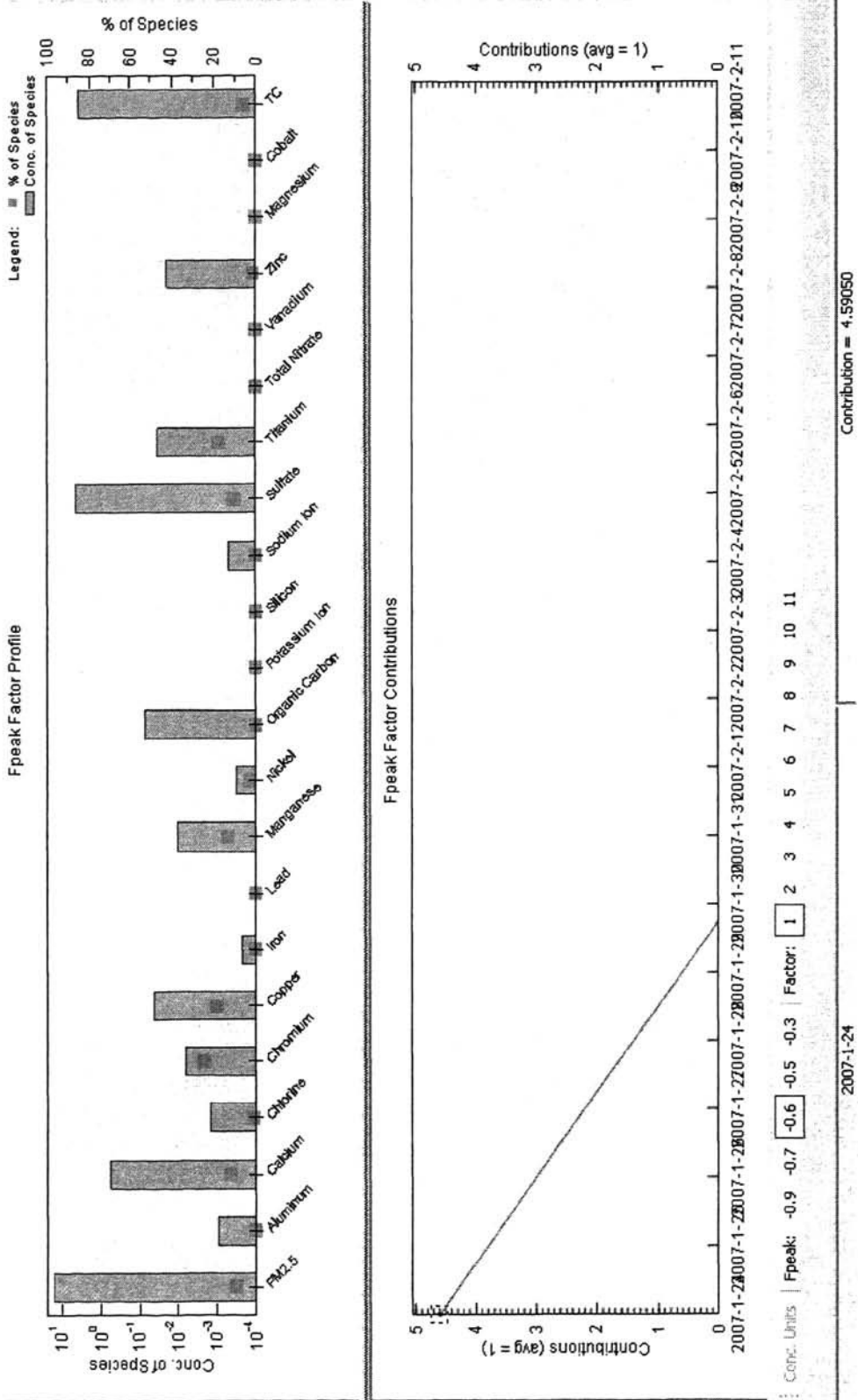


图 4-21 各元素对因子 3 的旋转因子贡献值及质量分配

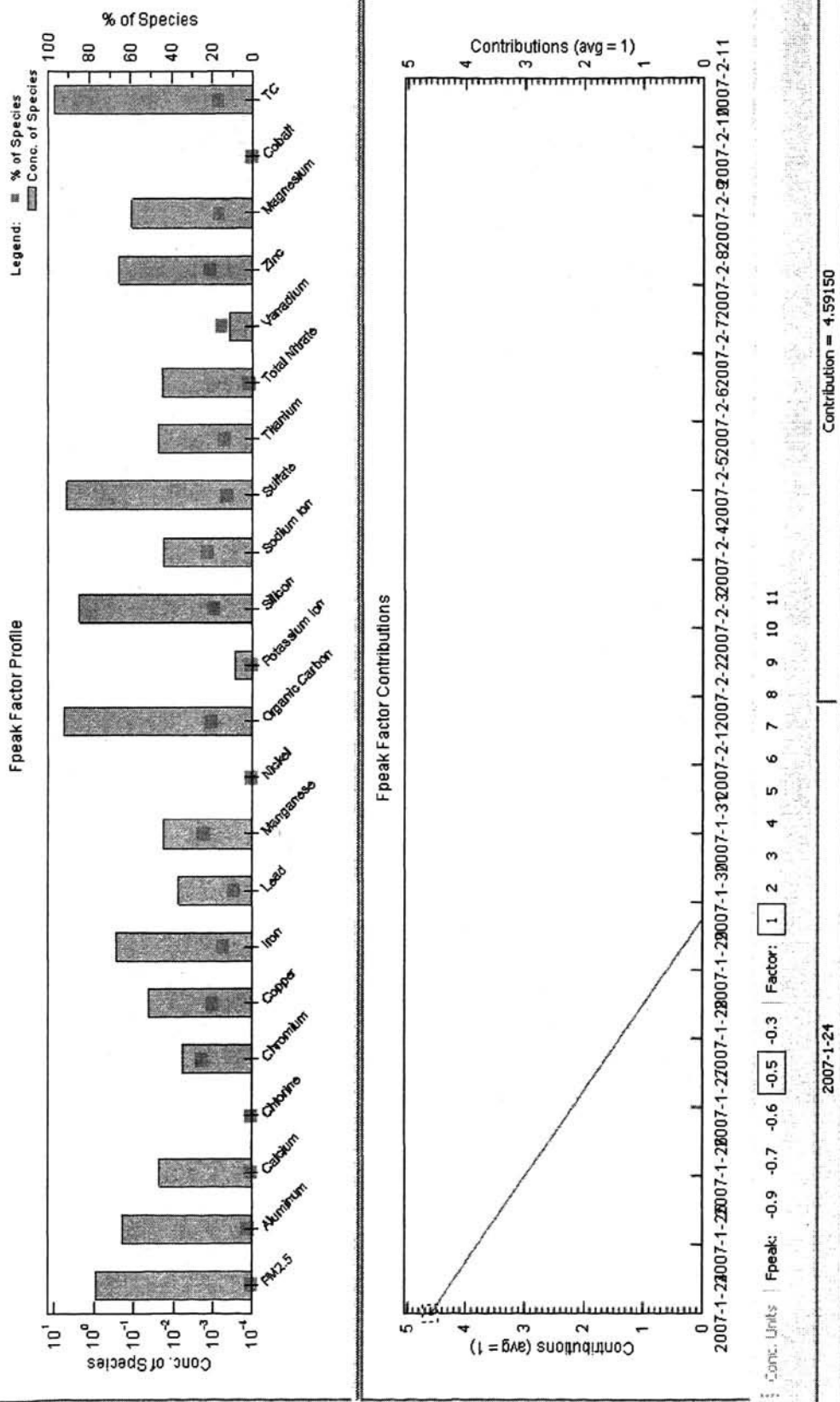


图 4-22 各元素对因子 4 的旋转因子贡献值及质量分配

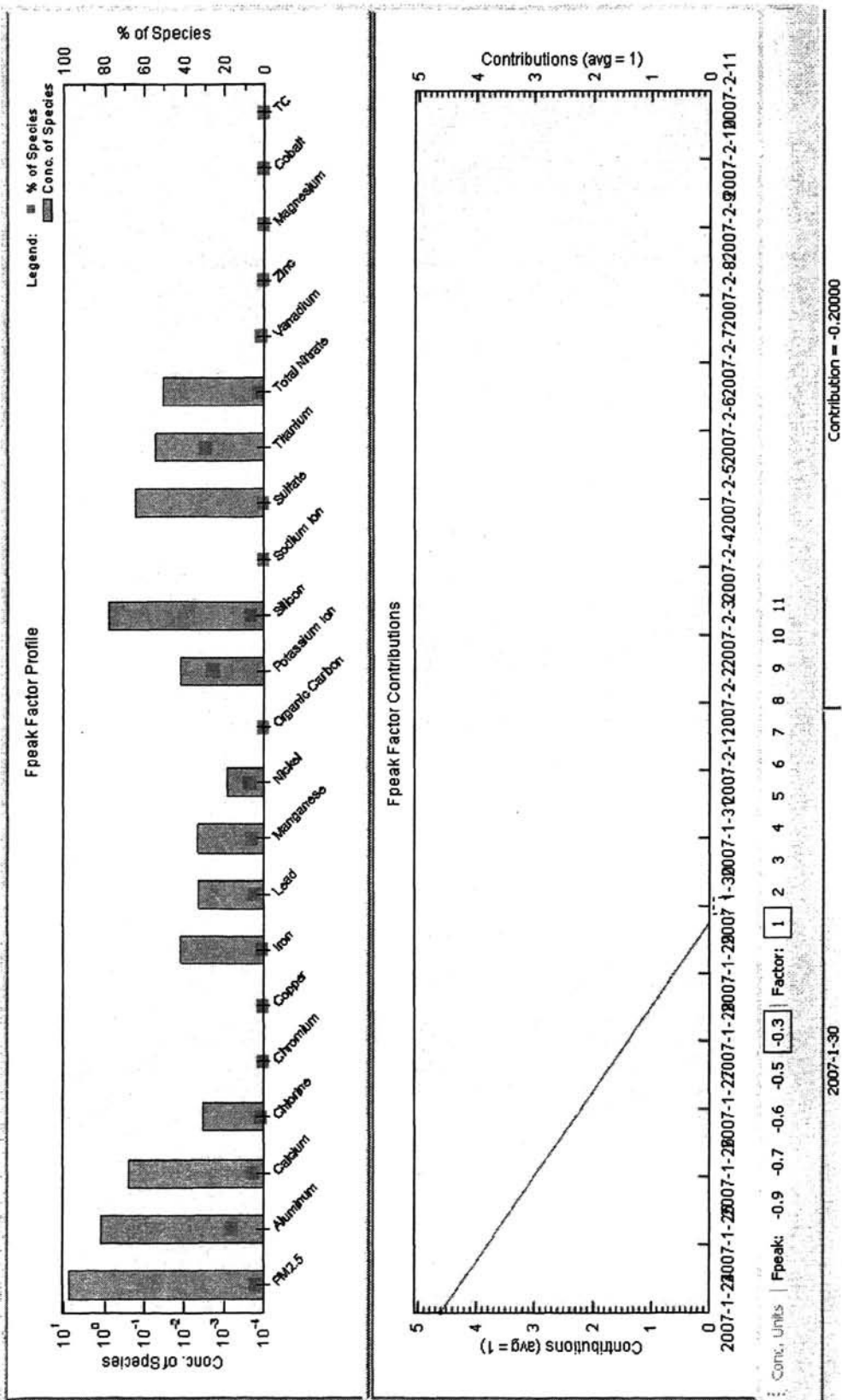


图 4-23 各元素对因子 5 的旋转因子贡献值及质量分配

由上图可知：①当  $F_{peak}=-0.9$  时，对因子 1 贡献最大的前三位元素分别是：TC、OC、Sulfate 的质量，它们对因子的质量贡献分别是： $\log 10^{1.2}$ 、 $\log 10^{0.8}$ 、 $\log 10^{0.4}$ ，元素对因子 1 的贡献率在 20%、18%、8% 左右；②当  $F_{peak}=-0.7$  时，对因子 1 贡献的前三位元素是：Potassium ion、Chromium、Nickel；它们对因子 1 的贡献分别是：18%、23%、12%。③当  $F_{peak}=-0.6$  时，对因子 1 贡献最大的前三位元素分别是 Sulfate、TC、Calcium，它们的质量贡献分别是： $\log 10^{0.75}$ 、 $\log 10^{0.5}$ 、 $\log 10^{-0.8}$ ，元素对因子 1 的贡献率分别是：10%、5%、11%；④当  $F_{peak}=-0.5$  时，对因子 1 贡献的前三位元素是：TC、OC、Sulfate，它们对因子 1 的质量贡献分别为： $\log 10^{1.1}$ 、 $\log 10^{0.80}$ 、 $\log 10^{0.75}$ ，元素对因子 1 的贡献率分别为：17%、20%、13%；⑤当  $F_{peak}=-0.3$  时，对因子 1 贡献的前三位元素是：Aluminum、Silicon、Calcium，它们对因子 1 的质量贡献分别为： $\log 10^{0.1}$ 、 $\log 10^0$ 、 $\log 10^{-0.4}$ ，元素对因子 1 的贡献率分别为：17.5%、7%、5%。

在 PMF3.0 软件中，“Factor Pie Chart”按钮显示了每个元素在因子中的贡献解决方案。关心的元素从左边的显示屏表格中选择出来，那些元素的分类同样为了参考而被显示。如果使用者在分析输入数据表格中选择出总的变量，变量的字体就会在表格中变粗，经过选择了的元素杂乱的图表在右边的显示屏中显示出来。如果使用者已经指定了总的变量，这个通过因子的变量的分配将会特别的重要。正如通过因子有毒的元素，使用者同样可以检测某个主要元素的分配。经过 PMF3.0 软件运行以后，统计出了  $PM_{2.5}$ 、TC、OC、Al、Silicon、Calcium 对各个因子的贡献值图如下所示：

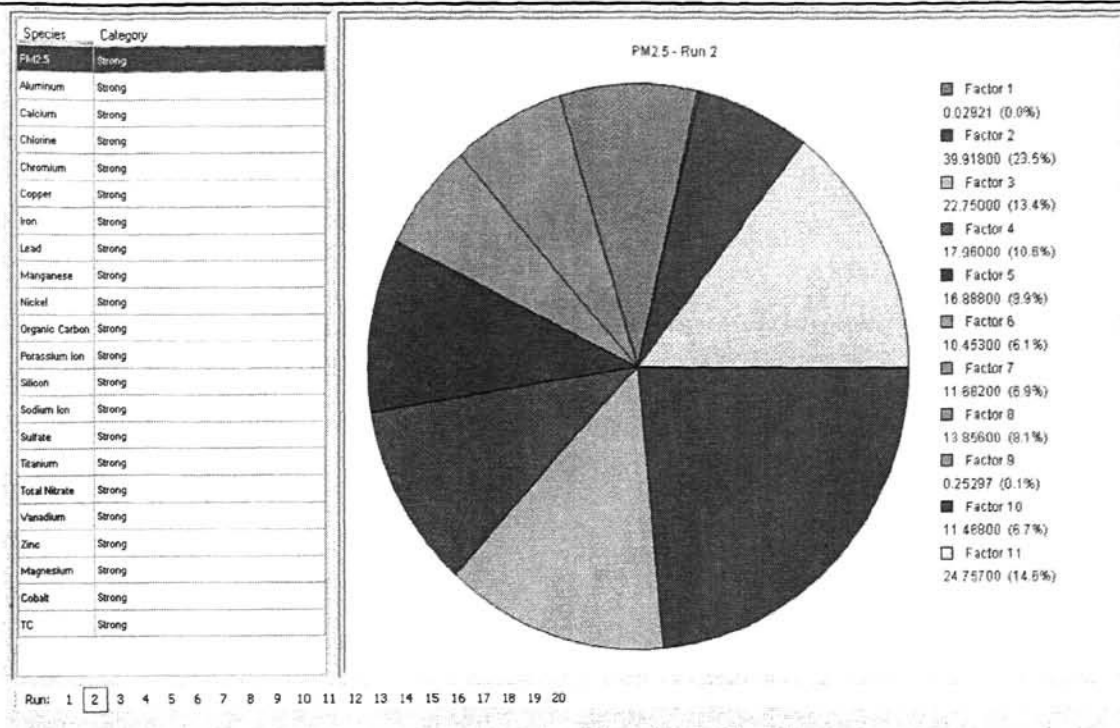
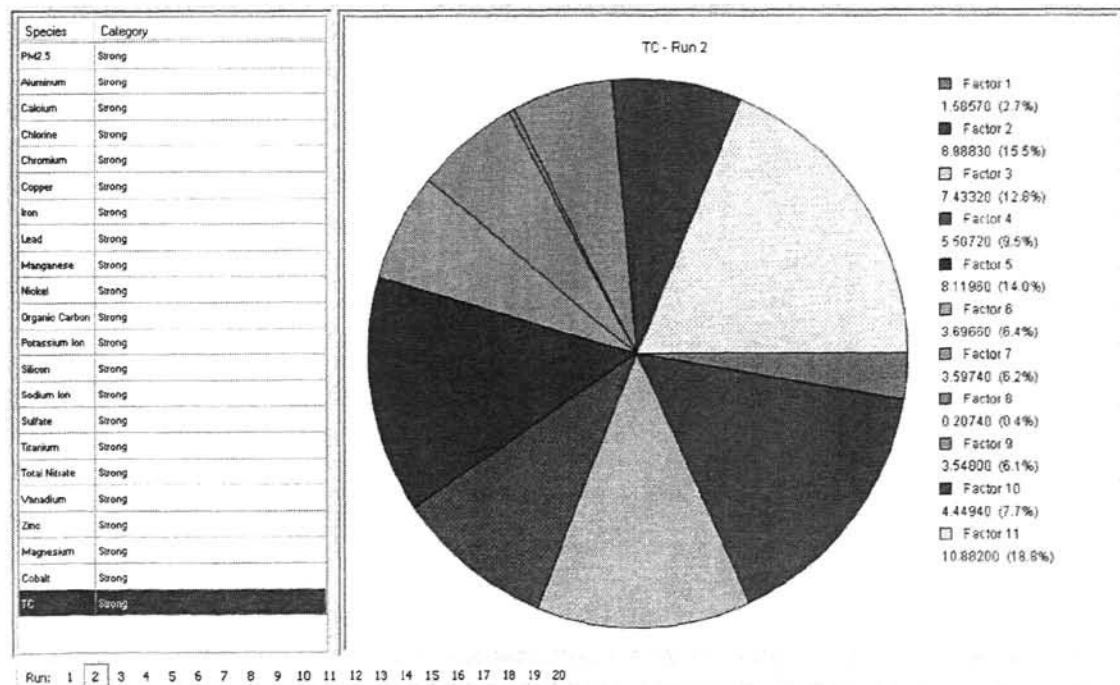
图 4-24 各个因子对 PM<sub>2.5</sub> 的百分比贡献值

图 4-25 各个因子对 TC 的百分比贡献值

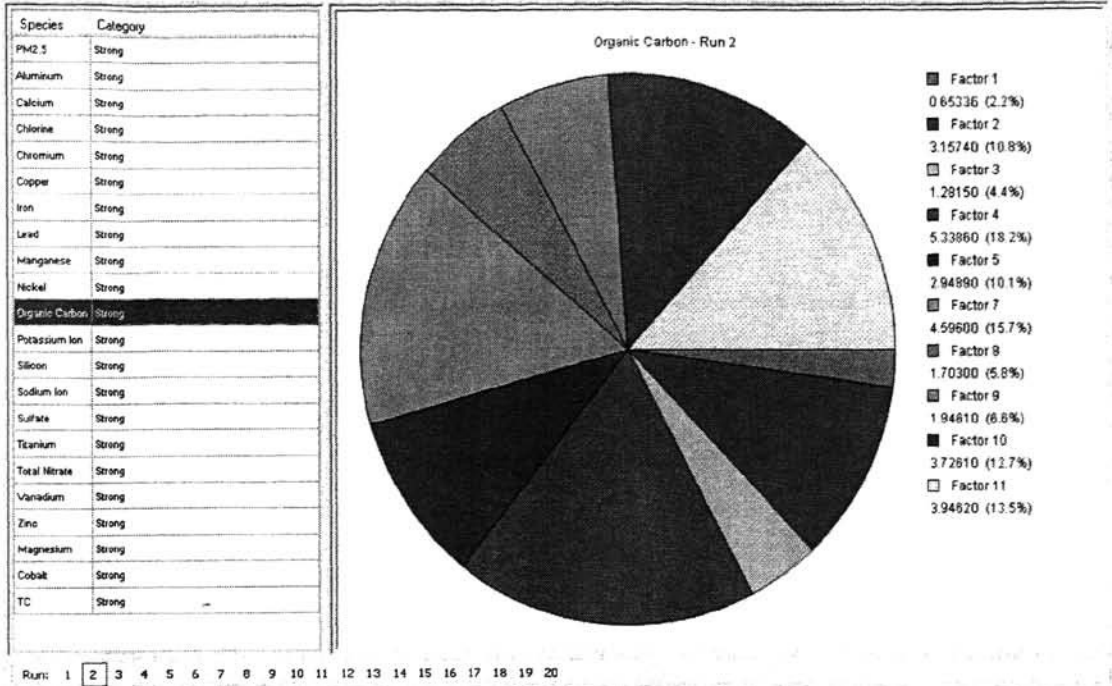


图 4-26 各个因子对 OC 的百分比贡献值

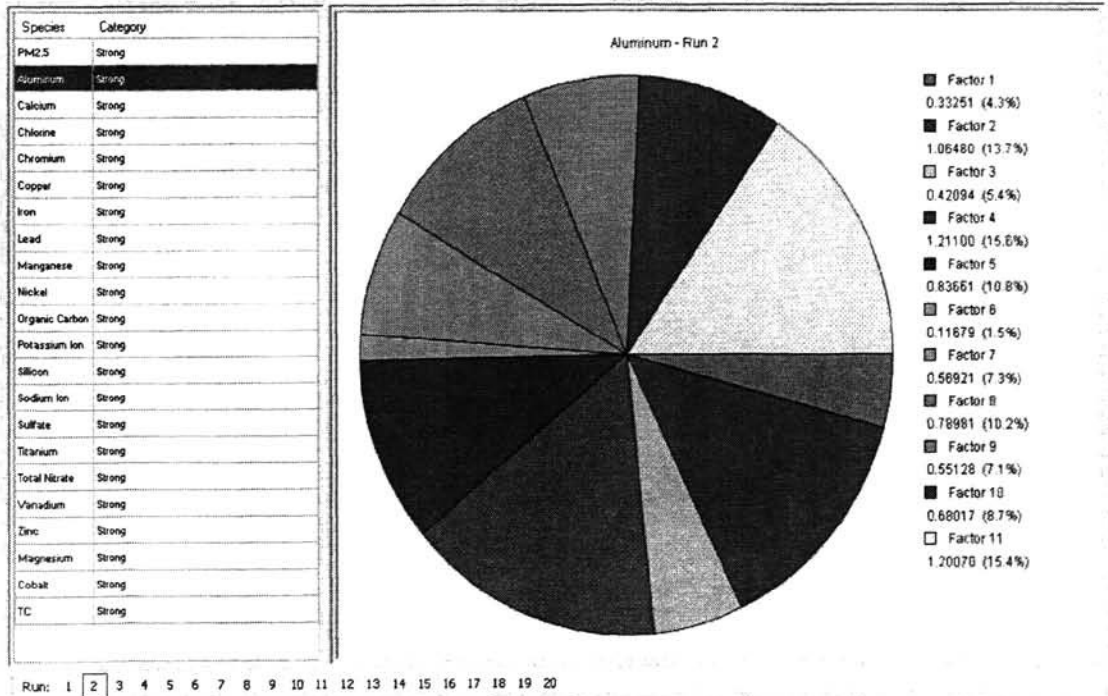


图 4-27 各个因子对 Al 的百分比贡

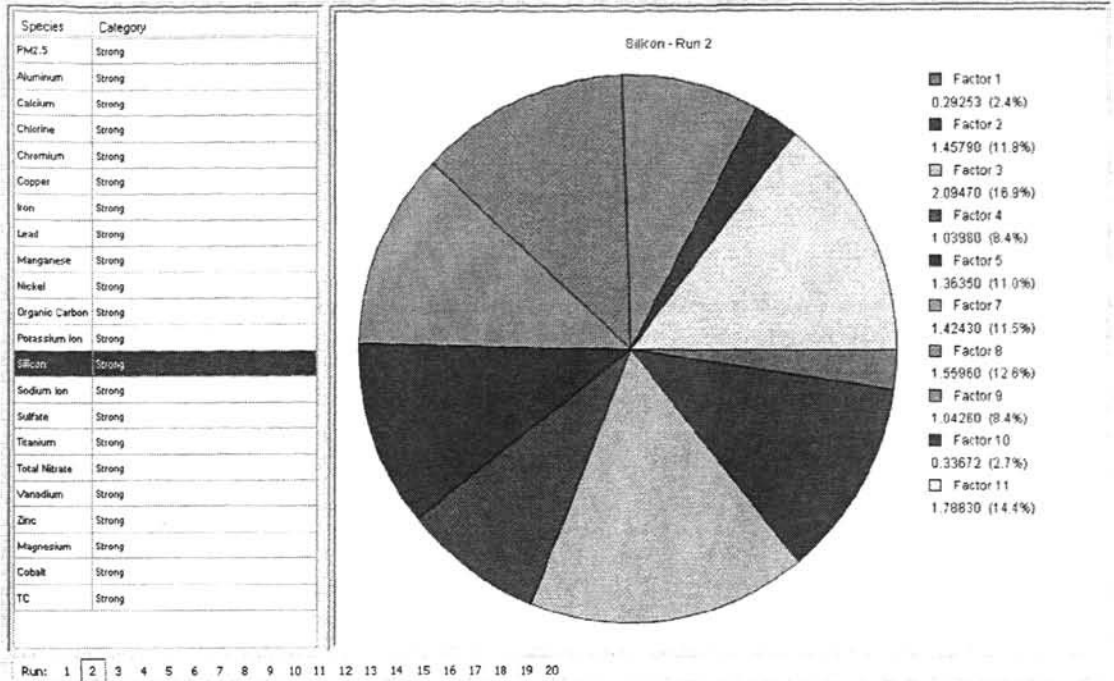


图 4-28 各个因子对 Si 的百分比贡献值

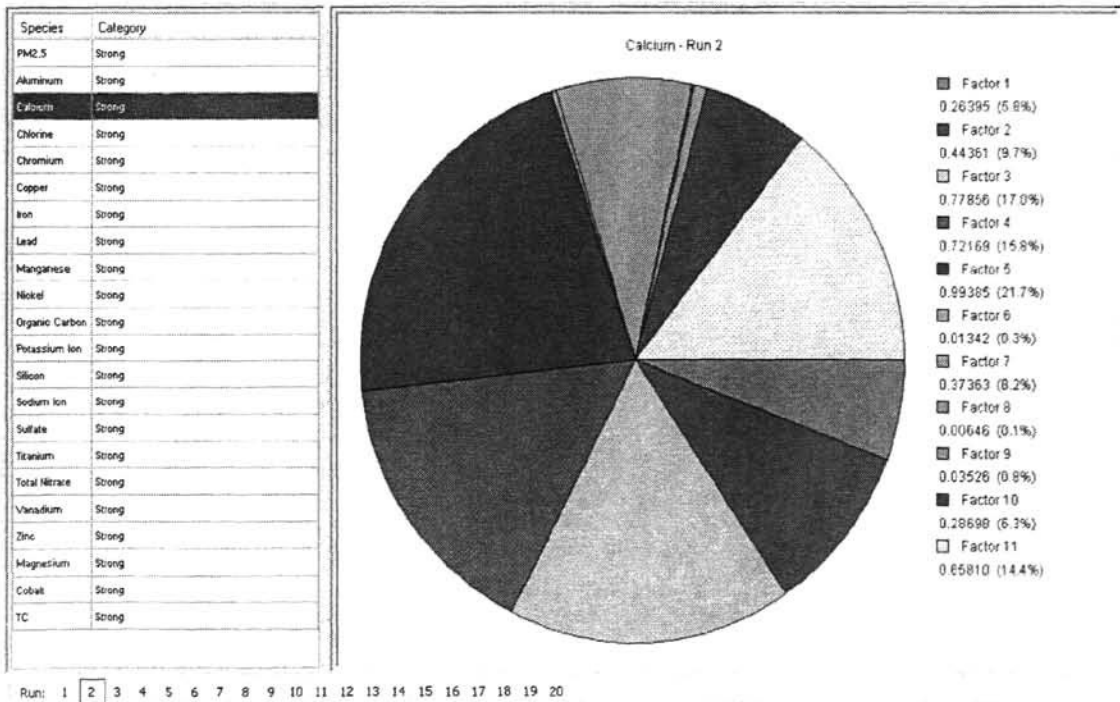


图 4-29 各个因子对 Ca 的百分比贡献值



## 4.6 源解析结论

如图上所示, 根据各个元素对各个因子的贡献, 以及 Fpeak 模型运算, 在“Factor Pie Chart”屏幕中: 浅绿色的是因子 1, 为城市扬尘; 灰色的是因子 2, 为土壤尘; 桔黄色的部分为因子 3, 为建筑尘; 紫色的为因子 4, 为燃煤尘; 深蓝色的为因子 5, 为道路尘; 浅蓝色的为因子 6, 为机动车尾气尘。

因此解析结果为: 城市扬尘占成都市细粒子  $PM_{2.5}$  的比列为: 23.5%; 土壤尘占成都市细粒子  $PM_{2.5}$  的 14.6%; 建筑尘占成都市细粒子  $PM_{2.5}$  的 13.4%; 燃煤尘占成都市细粒子  $PM_{2.5}$  的 10.6%, 道路尘占成都市细粒子  $PM_{2.5}$  的 8.1%。

## 4.7 与 2007 年成都市源解析结果对比

污染防治重点实验室已经采用于 2007 年采用化学质量平衡 (CMB) 对成都市中心城区大气颗粒物来源进行了解析, 并出了《成都市中心城区大气颗粒物来源解析研究报告》。根据的报告的内容,  $PM_{2.5}$  的源解析结果<sup>[21]</sup>表明, 对  $PM_{2.5}$  影响最大的源类是硫酸盐粒子, 夏季的分担率较高 (25.23%), 冬季较低 (19.17%); 对  $PM_{2.5}$  影响第二位的源类是机动车尾气尘, 夏季的分担率较高 (21.19%), 冬季较低 (19.2%); 对  $PM_{2.5}$  影响第三位和第四位的是煤烟尘和土壤尘, 冬季的分担率为 19.17%, 夏季的分担率分别为 17.15%、16.14%; 建筑尘、硝酸盐和 SOC 的分担率较低, 之和分别为 20.18%。

本次解析的结果与这次的结果有很大的不同, 主要表现为: ①本次解析在冬、夏两季分别采样测试, 但是只采用了冬夏两季结果的平均值, 而成都市环科院则采用了冬夏两季的测试结果进行解析。②解析的对象不同, 本次主要针对  $PM_{2.5}$  进行解析, 而 2007 年的解析则主要针对 TSP、 $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  而进行。③解析的结果不同, 对  $PM_{2.5}$  影响最大的是城市扬尘, 而不是土壤尘, 占  $PM_{2.5}$  23.5%; 影响第二位的是土壤尘, 占  $PM_{2.5}$  的 14.6%; 影响第三、四位分别是建筑尘和燃煤尘; 其次才为道路尘和机动车尘。

## 4.8 模型验证

### 4.8.1 共线性问题

在用模型进行模拟计算时, 经常会出现源贡献值为负值或拟合优度变坏的情况, 如表 4-2 所示。

表 4-2 共线性源类同时参与拟合的结果

编号	源类	贡献值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差
1	土壤尘	92.14	186.17
2	建筑水泥尘	41.21	115.31
3	燃煤飞灰尘	-46.65	112.64
4	城市扬尘	-39.05	283.58
5	汽车尾气尘	54.53	54.92
6	道路尘	1.62	3.97

从表 4-2 可知,煤烟尘和扬尘的贡献值为负值,且大部分源类贡献值的标准偏差比贡献值大。之所以出现这种不合理的结果是由于源类之间的相似性/不定性引起的。所谓源类的相似性是指两个或多个源类的成分谱相近或含量成比例;所谓源的不定性是指某源类成分谱的偏差过大。源类的相似性/不定性统称为共线性。

六种源的标识元素分别为:土壤尘的标示元素为 Al、Si;扬尘的标示元素为 TC、OC;建筑水泥尘的标示元素为 Si、Ca;燃煤尘的标示元素为 OC、TC;道路尘的标示元素为 Si;机动车尾气的标示元素为 OC、TC。本次论文采用了 SPSS For Window 软件<sup>[34]</sup>对不同源的标识元素进行相关性分析,并做了散点图,具体如下:

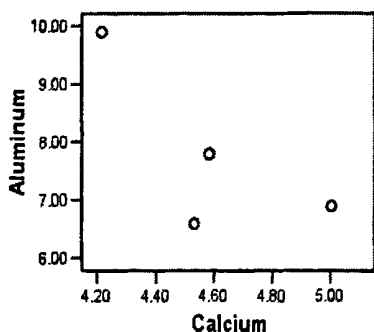


图 4-30 (a) Ca 和 Al 共线性散点图

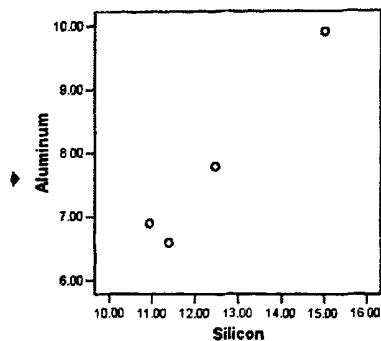


图 4-30 (b) Al 和 Si 共线性散点图

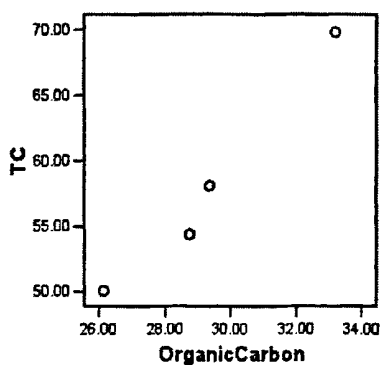


图 4-30 (c) OC 和 TC 共线性散点图

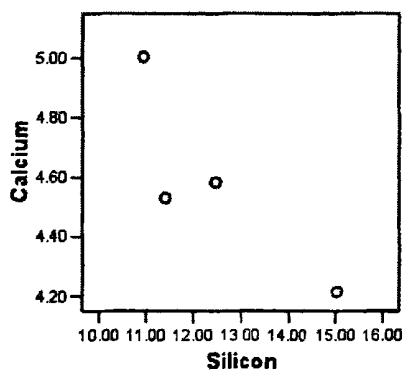


图 4-30 (d) Si 和 Ca 共线性散点图

由上图可知：Al 和 Ca、Al 和 Si、Ca 和 Si 之间散点分布没有一定的规律，散点是随机分布的，因此，它们之间没有共线性。而 TC 和 OC 之间有散点是大概分布在一一条线上的，有一定得相关性，因此存在共线性，因此将 TC 和 OC 作为标识元素时，将它们归为一类是合理的。

经过了 SPSS For Window 软件的计算，得出了如下结果，回归计算过程中各个元素之间的方程系数表和共线性诊断表如下：

表4-3 Al与Si、Ca回归计算过程中各方程系数

回归方程模型 编号	非标准化回归 系数	标准 化回 归系 数	偏回归系 数为0的 假设检验 t值	偏回归系数为0 的假设检验的 显著性水平值	共线性 统计量	
	偏回归 系数	Std. Error	Beta	容许度	方差膨 胀因子	
1 (Constant)	-13.076	.029		-448.079	.001	
Calcium	1.676	.004	.364	378.066	.002 .259	3.859
Silicon	1.058	.001	1.296	1347.266	.000 .259	3.859

表4-4 Al与Si、Ca共线性诊断

模型编号1	特征值 序号	特征值	条件指数	方差比 常数项	Calcium	Silicon
1	1	2.982	1.000	.00	.00	.00
	2	.017	13.151	.00	.02	.14
	3	.000	99.781	1.00	.98	.85

表4-5 TC与OC回归计算过程中各方程系数

回归方程模型 编号	非标准化回 归系数	标准 化回 归系 数	偏回归系 数为0的 假设检验t值	偏回归系 数为0的假 设检验的 显著性水 平值	共线性统计量	
	偏回 归系 数	Std. Error	Beta	容许度	方差 膨胀 因子	
1 (Constant)	9.625	2.391		4.025	0.057	
TC	0.340	0.041	0.986	8.278	0.014 1.000	1.000

表4-6 TC与OC共线性诊断

模型编号	特征值 序号	特征值	条件指数	方差比 常数项	TC
1	1	1.992	1.000	.00	.00
	2	.008	16.266	1.00	1.00

在表述元素共线性问题时，采用了容许度、方差膨胀因子、条件指数、方差比、特征值等指标来衡量元素的共线性程度。

- (1) 容许度 (Tolerance)：容许度定义为  $Tol_i = 1 - R_i^2$ ，其值介于0-1之间，其值越小自变量与其他变量之间的共线性越强。由上表可知：Al与Si、Ca的容许度很小为0.259，而TC与OC的容许度很大为1，因此Al与Si、Ca的共线性很小，而TC与OC的共线性很大。
- (2) 方差膨胀因子 (VIF)：方差膨胀因子定义为  $VIF_i = 1 / (1 - R_i^2)$ ，是容许度的倒数，其值介于1- $\infty$ 之间，其值越大，自变量之间存在的共线性的可能性越大。Al与Si、Ca的方差膨胀因子为3.859，TC与OC的方差膨胀因子为1，都比较小。
- (3) 条件指数 (Condition Index)：条件指数是在计算特征值时产生的一个统计量，其值越大，说明自变量间的共线性的可能性越大，一般认为，条件指数 $\geq 15$ 时，可能存在共线性问题，当条件指数 $\geq 30$ 时存在严重的共线性问题。Al与Si、Ca的条件指数为1-99之间，有存在共线性的可能，TC与OC的条件指数1-16，也存在共线性的可能。
- (4) 方差比例 (Variance Proportion)：方差比例越大，其共线性的可能性越大。Al与Si、Ca的方差比例很小为0-0.98之间，而TC与OC的方差比例很大为1，因此TC与OC的共线性可能性比Al与Si、Ca的大。
- (5) 特征值 (Eigenvalue)：当若干特征值较小并且接近0时，说明某些变量之间存在很高的相关性。Al与Si、Ca的特征值为2.98，共线性不大；而TC与OC的特征值接近1，共线性比较大。

## 第5章 防治展望

根据成都市细粒子源解析结果,土壤尘、煤烟尘、硫酸盐粒子和机动车尾气尘是对成都市受体空气污染的贡献最大几类污染源。经过了解析表明:TC和OC对PM<sub>2.5</sub>的贡献最大,而主要含TC和OC的物质是城市扬尘、土壤尘。

### 5.1 细粒子污染成因分析

细粒子主要是由人类活动和自然力(比如风)引发的无序排放造成的,难以确定其排放强度和排放周期。例如飞驰而过的汽车扬起的道路积尘,疏于管理的料堆在大风天扬起的大量粉尘,工地开挖后产生的大量裸土也极易被各种外力扬起。

污染源调查表明,近几年,成都市区及周边区域的开放源污染主要表现为以下几个方面:

(1)成都市区及周边区域存在许多大规模建设工程,包括道路施工、房地产开发等动土工程。虽然市政府近年在施工扬尘控制方面做了大量工作,由施工工地直接产生的建筑扬尘得到了有效控制,但调查表明周边城郊结合部仍有部分建筑、拆迁工地由于缺少抑尘措施或抑尘措施采取不当,这些施工场所的粉尘极易被风力或机动车扬起;

(2)成都市区及周边区域有许多未加遮盖的料堆;

(3)随着经济的高速发展,成都市机动车数量近些年显著增长,市区及周边地区的交通流量随之明显增加,对交通道路扬尘对城市扬尘的形成也有很大的促进作用。成都的机动车尾气尘对环境受体的分担率较大,尤其是细颗粒物,其分担率接近20%。另外,大量的机动车会带来严重的道路扬尘污染。可见,大量机动车的存在对城市空气质量带来了多重影响,是造成城市空气复合型污染的重要原因。随着经济的高速发展,成都的机动车保有量持续快速增长,并且在未来几年也将保持较高的增长速度。未来城市的细粒子污染甚至整个环境空气质量的恶化极可能主要来源于机动车尾气的直接排放或间接转化。

这些因素是成都市开放源污染较严重的主要原因。

## 5.2 防治对策

### 5.2.1 对城市扬尘的控制

目前城市内各种大、中、小型的料场、煤场等露天堆放比较普遍。建议：

(1) 小、中型的煤堆、料堆全部要退地进室、封闭存放。长期露天堆放的大型煤堆、料堆在近1~2年内可以暂时采用苫布遮盖或喷洒表面覆盖剂的办法，但是要考虑长期的能力建设，建议逐渐建成能够全封闭的料仓。

(2) 逐渐消灭城区内和城乡结合部的建筑及生活垃圾临时卸地，并制定严格政策防止建筑及生活垃圾临时卸地的重新出现，并根据成都市固体废物的发生量进行垃圾处理与处置能力的规划与建设。对尚未完成其功能的垃圾卫生填埋场，要严格按照垃圾卫生填埋场的覆土处理要求及时覆土，防止垃圾裸露。对于已经完成其功能的垃圾卫生填埋场要及时进行土地生态恢复，最好作为城市森林公园或植物园的用地。

#### (3) 电厂吹灰场的治理

电厂吹灰场的主要环境问题是灰场的二次扬尘污染。建议针对该类污染源，通过保湿、碾压、覆盖等措施减少扬尘的影响。如湿灰干燥后表面形成一层保护薄壳，则可抗御了级风的吹袭。如保持灰的含水率在30%左右，也可有效防止二次扬尘。灰运至灰场后一小时内，应先用推土机推平，虚铺厚度30~50m，再用振动碾碾压密实，并定时喷水保持煤灰湿润。堆灰至一定高度即要覆一层黄土。灰场防护重在管理，要根据其不同岗位制定有严格、详细的工作制度和要求，并使这些制度和要求切实落实到位。只要措施得当，分块分层贮灰，及时碾压，及时洒水保持表面粉煤灰湿润，及时覆土造田，灰场对环境的二次扬尘影响就可以控制在有限的范围内。

### 5.2.2 对土壤尘的控制

土壤尘的防治重点在于城市的绿化工作，大力营造绿地、林带，提高绿化率和绿化覆盖率。另外，要加强建筑施工过程中所产生裸土的管理工作。目前城市内各种大、中、小型的料场、煤场等露天堆放比较普遍。建议：

(1) 小、中型的煤堆、料堆全部要退地进室、封闭存放。长期露天堆放的大型煤堆、料堆在近1~2年内可以暂时采用苫布遮盖或喷洒表面覆盖剂的办法，但是要考虑长期的能力建设，建议逐渐建成能够全封闭的料仓。

(2) 逐渐消灭城区内和城乡结合部的建筑及生活垃圾临时卸地，并制定严

---

格政策防止建筑及生活垃圾临时卸地的重新出现，并根据成都市固体废物的发生量进行垃圾处理与处置能力的规划与建设。对尚未完成其功能的垃圾卫生填埋场，要严格按照垃圾卫生填埋场的覆土处理要求及时覆土，防止垃圾裸露。对于已经完成其功能的垃圾卫生填埋场要及时进行土地生态恢复，最好作为城市森林公园或植物园的用地。

### (3) 电厂吹灰场的治理

电厂吹灰场的主要环境问题是灰场的二次扬尘污染。建议针对该类污染源，通过保湿、碾压、覆盖等措施减少扬尘的影响。如湿灰干燥后表面形成一层保护薄壳，则可抗御了级风的吹袭。如保持灰的含水率在30%左右，也可有效防止二次扬尘。灰运至灰场后一小时内，应先用推土机推平，虚铺厚度30~50m，再用振动碾碾压密实，并定时喷水保持煤灰湿润。堆灰至一定高度即要覆一层黄土。灰场防护重在管理，要根据其不同岗位制定有严格、详细的工作制度和要求，并使这些制度和要求切实落实到位。只要措施得当，分块分层贮灰，及时碾压，及时洒水保持表面粉煤灰湿润，及时覆土造田，灰场对环境的二次扬尘影响就可以控制在有限的范围内。

---



## 第6章 结论

### 6.1 全文总结

本次论文采用了污染重点实验室在2007年对成都市的3个区域的冬夏平均细粒子进行的监测数据,并得出了成都市冬夏平均各个站位 $PM_{2.5}$ 成分谱数据。分析方法引用了化学质量平衡CMB、因子分析理论、主成分分析、粗集理论等,经过了模型的比选,本文采用了美国环保署受体模型中的因子分析理论,采用了正交矩阵因子分析(Positive Matrix Factorization)的方法,并通过美国环保署最新的PMF3.0软件实现对城市细颗粒物的解析,得出了源解析结果为城市细粒子的主要源贡献是城市扬尘、土壤尘、机动车尾气的结论。并采用了SPSS For Window软件对源类进行了共线性问题分析,有效的验证了源分类的合理性。

正交矩阵因子分析(Positive Matrix Factorization)的方法是源解析中一种最新的分析方法。在数据不完全的前提下,是一种有效、新颖的颗粒物源解析方法,和其它方法相比,它具有不需要测量源成分谱、分解矩阵中元素非负、可以利用数据标准偏差来进行优化等优点。利用正交矩阵因子分析能有效的解析城市的细粒子来源,是解析城市细粒子的最新的模型。通过解析表明,城市的细粒子主要来源是城市扬尘,通过解析为城市的环境管理部门提供了理论依据,可以很好的对城市的细颗粒物进行控制,也为城市的细粒子的防治指明了方向。

### 6.2 不足的方面

(1) 本次论文只针对了 $PM_{2.5}$ 进行了解析,而没有对TSP、 $PM_{10}$ 进行了解析。

(2) 城市扬尘的来源有很多种,其中主要是汽车尾气尘、施工扬尘、道路尘。本次论文对扬尘的分类还有一些需要完善,可将机动车尾气尘、道路尘都属于城市中的扬尘,在以后的研究中可再进一步划分,得出一个有效的划分方法,有效的说明城市 $PM_{2.5}$ 的来源。

## 致 谢

感谢我的指导老师王文勇副教授，是他给我学习的机会，走到科学的殿堂，开阔眼界提升科研能力，提高自己的业务水平。王老师对科研工作的执着追求，兢兢业业的工作作风及严谨的科学态度，渊博的知识给我留下了终身难以泯灭的印象，是我学习的楷模。衷心的感谢他三年来对我学业上的精心指导和帮助。

感谢成都市环境科学研究院的周来东教授给予我的帮助，这位老师的诚挚待人的品质给我留下了深刻的印象。感谢王瑾对我的关心，以及师兄姐妹们对我的支持与鼓励。

最后感谢我的同学对我的理解！

## 参 考 文 献

- [1] 郝明途, 林天佳, 刘炎. 我国  $PM_{2.5}$  的污染状况和污染特征[J]. 环境科学与管理. 2006, 31 (2) : 58-67
- [2] Elena Boldol, Sylvia Medina, Alain LeTertre, Fintan Hurley, Hans-Guido Mucke, Ferran Ballester, Inmaculada Aguilera & Daniel Eilstein on behalf of the Apheis group. Apheis: Health impact assessment of long-term exposure to  $PM_{2.5}$  in 23 European cities[J]. European Journal of Epidemiology.(2006) 21: 452
- [3] 郝明途, 林天佳, 刘焱. 大气细粒子研究进展[J]. 环境研究与监测. 2006, 19(2) :6-30
- [4] 李先国, 范莹, 冯丽娟. 化学质量平衡受体模型及其在大气颗粒物源解析中的应用[J]. 中国海洋大学学报. 2006, 03:225-228
- [5] 方璇, 耿长君, 徐友海, 吕继萍. 污染物的源解析技术研究进展[J]. 化工科技. 2007, 15 (3) :60-64
- [6] 金蕾, 华蕾. 大气颗粒物源解析受体模型应用研究及发展现状[J], 中国环境监测. 2007, 23(1) :38-41
- [7] John G.Wasson, Judith C.Chow, James E,Houck.  $PM_{2.5}$  chemical source profile for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995[J]. Chemosphere. 43 (2001) 1141-1151
- [8] Haobo Wang, David Shooter. Low molecular weight dicarboxylic acids in  $PM_{10}$  in a city with intensive solid fuel burning. Chemosphere. 2004, 56:725-733
- [9] 李云生, 谷清, 冯银广. 城市区域大气环境容量总量控制技术指南[M]. 2005, 9:68-96
- [10] 王淑兰, 柴发合, 周来东, 王琴玲. 成都市大气颗粒物污染特征及其来源分析[J]. 地理科学. 2004, 24(4) :488-492
- [11] 邹本东, 徐子优, 华蕾, 韩玉朴, 董淑英, 鹿海峰. 因子分析法解析北京市大气颗粒物  $PM_{10}$  的来源[J]. 中国环境监测. 2007, 23 (2) : 79-81
- [12] 鲁磊, 张卫东, 蒋昌潭, 赵琦. 大气颗粒物源解析的遗传算法模型的改进[J]. 安徽农业科学. 2007, 35(16) :4821
- [13] 刘慧丽, 何宗健, 彭希珑. 受体模型在环境空气中大气颗粒物源解析研究进

- 展[J]. 江西化工. 2004, (4)
- [14]王淑兰,柴发盒,周来东,王琴玲. 成都市大气可吸入颗粒物来源解析研究[J]. 地理科学. 2006, 26 (6) : 717-721
- [15]金永民. 用因子分析法解析抚顺市大气可吸入颗粒物来源[J]. 2005, 12: 64-67
- [16]矫淑卿. 浅谈二重源解析技术[J]. 环境科学与管理. 2007, 32 (4)
- [17]张冬. 朔州市区采暖期大气总悬浮颗粒物的源解析研究[J]. 山西化工. 2006, 26 (3) : 61-63
- [18]成都市环境保护科学研究院. 成都市中心城区大气颗粒物来源解析研究报告[R]. 2008, 12
- [19]王治祯,傅海江,柏景方. 环境应用数学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007. 10: 171
- [20]何平. 数理统计与多元统计[M]. 成都: 西南交通大学出版社. 2004, 9: 128
- [21]郝明途,侯万国,屈小辉,刘春博. 大气颗粒物二重源解析技术的方法改进[J]. 中国环境科学. 2005, 25 (2) : 138-141
- [22]邹本东,徐子优,华蕾,韩玉朴,董淑英,鹿海峰 因子分析法解析北京市大气颗粒物  $PM_{10}$  的来源[J]. 中国环境监测. 2007, 23 (2) : 80-81
- [23]邹本东,徐子优,华蕾,韩玉朴,董淑英,鹿海峰 因子分析法解析北京市大气颗粒物  $PM_{10}$  的来源[J]. 中国环境监测. 2007, 23 (2) : 81
- [24]刘慧丽,何宗健,彭希珑. 受体模型在环境空气中大气颗粒物源解析研究进展[J]. 江西化工. 2004, (4) : 34
- [25]易慧、叶代启 付名利. 大气可吸入颗粒物源解析方法研究进展[J]. 环境保护科学. 2007, 1 (33) : 10
- [26]刘慧丽,何宗健,彭希珑. 受体模型在环境空气中大气颗粒物源解析研究进展[J]. 江西化工. 2004, (4) : 33
- [27]张蓓,叶新,井鹏. 城市大气颗粒物源解析技术的研究进展[J]. 能源与环境. 2008, 3: 130
- [28]易慧,叶代启,付名利. 大气可吸入颗粒物源解析方法研究进展[J]. 环境保护科学. 2007, 1 (33) : 10
- [29]刘葳. 大气颗粒物  $PM_{10}$  源解析技术进展[J]. 江西化工. 2007, 4: 36
- [30]刘慧丽,何宗健,彭希珑. 受体模型在环境空气中大气颗粒物源解析研究进展[J]. 江西化工. 2004, (4) : 33
- [31] "Exposure Research". Development of the Unmix Receptor Model for Calculating the Composition And Contributions Of Particulate Matter

Sources.December31st,2007<http://www.epa.gov/nerl/research/2004/g1-6.html>

- [32] 韩红卫, 李进科, 张汛. 莱芜市颗粒物源解析[J]. 环境研究与监测. 2006, 19(3) 24-26
- [33] U.S. Environmental Protection Agency. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide[M], Office of Research and Development Washington, DC 20460.
- [34] 卢纹岱, 吴喜之, SPSS For Window 统计分析[M]. 3版. 北京: 电子工业出版社
- [35] 郭光焕, 吴建会. 城市扬尘及其来源解析技术[J]. 城市环境与城市生态. 2007, 4(20): 32-33
- [36] 赵琦. 城市PM<sub>10</sub>来源及控制[M]. 重庆: 西南师范大学出版社. 2007, 8
- [37] Guor-Cheng Fang, Cheng-Nan Chang, Yuh-Shen Wu, Peter Pi-Cheng Fu, Ding-Guor Yang, Chia-Chium Chu. Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan[J]. The Science of the Total Environment 234\_1999.203]212
- [38] 张丹, 张卫东, 蒋吕潭. 环境中大气颗粒物的源解析方法[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版). 2006, 4: 124-127
- [39] 戴树桂, 朱坦, 白志鹏. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展[J]. 中国环境科学. 1995, 4(15)
- [40] 方璇, 耿长君, 徐友海, 吕继萍. 污染物的源解析技术研究进展[J]. 化工科技. 2007, 15(3): 60 ~ 64
- [41] 张学敏, 庄马展. 厦门市大气细颗粒物源解析的研究[J]. 厦门科技, 2007, 3
- [42] Qi Ying, Jin Lu, Michael Kleeman, Modelin%g air quality during the California Regional PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> Air uality Study (CPRAQS) using the UCD/CIT ource-oriented air quality odel – Part III. Regional source apportionment of secondary and total airborne particulate matter[J]. Atmospheric Environment. 43 (2009) 419-430
- [43] Elena Boldo, Sylvia Medina, Alain Le Tertre, Fintan Hurley, Hans-Guido Mucke, Ferran Ballester, Inmaculada Aguilera & Daniel Eilstein on behalf of the Apehis group. Apehis: Health impact assessment of long-term exposure to PM<sub>2.5</sub> in 23 European cities. European Journal of Epidemiology (2006) 21: 449-458
- [44] 朱先磊, 张远航, 曾立民, 王玮. 北京市大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 的来源研究[J]. 2005, 5(18): 2-5.
- [45] John G. Watson, Judith C. Chow, James E. Houck. PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for

---

vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43(2001)1141-1151

- [46] 李祚泳, 王珏, 邓新民. 大气颗粒物污染源的遗传算法解析模型[J]. 重庆环境科学. 2000, 5(22): 58-60
- [47] 召冬海. 大连城市空气特征污染物TSP源解析及污染控制系统研究[J]. 2004, 6
- [48] 宋宇, 唐孝炎, 方晨. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. 环境科学. 2002, 23(6): 12-16
- [49] 韩博, 冯银厂, 毕晓辉. 无锡市区环境空气中PM<sub>10</sub>来源解析[J]. 环境科学研究. 2009, 1: 35-39
- [50] 张兵, 郭春鹏. 牡丹江市大气颗粒物源解析研究[J]. 黑龙江环境通报. 2008, 7, 32(2)
-

## 攻读学位期间发表的学术论文

- [1] 复杂山区理想大气环境容量估算. 安徽农业科学研究院. 2009 年第 12 期第 37 卷.
-