

北京市大气细粒子的来源分析

宋宇,唐孝炎,方晨,张远航,胡敏,曾立民(北京大学环境科学中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100871)

摘要:细粒子(空气动力学直径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物)污染是许多城市重要的大气环境问题.从 1999 年至 2000 年对北京市细粒子展开了 4 次采样和化学分析,有效采样天数为 40d.利用正定矩阵分解(PMF)方法对细粒子的来源进行了分析.化学成分包括 EC(元素碳)、有机物、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、Fe、Ca、K、Mg、Al、Na、Zn、Mn、Ti、Pb、Ba 和 P 等 17 种.发现主要来源有 6 类:地面扬尘、建筑源、生物质燃烧、二次源、机动车排放和燃煤.

关键词:源解析;正定矩阵分解(PMF)方法;细粒子($\text{PM}_{2.5}$);北京市

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)06-06-0011

Source Apportionment on Fine Particles in Beijing

Song Yu, Tang Xiaoyan, Fang Chen, Zhang Yuanhang, Hu Min, Zeng Limin(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The positive matrix factorization(PMF) method was used to apportion the sources for fine particles in Beijing. The data were obtained from four samplings from 1999 to 2000. The number of this data set was 40. The chemical compositions used in analysis include element carbon(EC), organics, SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Fe, Ca, K, Mg, Al, Na, Zn, Mn, Ti, Pb, Ba and P. Six main sources, soil dust, construction dust, secondary source (by photochemical action), biomass burning, motor vehicle and coal burning were found.

Keywords: source apportionment; positive matrix factorization; fine particles ($\text{PM}_{2.5}$); Beijing

细粒子可以通过呼吸系统进入人的肺部并沉积下来,通过大气消光作用导致能见度下降等,对人体健康和交通等方面都有影响.北京市细粒子来源非常复杂,科学准确地了解细粒子的主要来源,对制定相应的控制对策是十分有意义的.

目前,颗粒物源解析方法依然以受体模式为主.主要分为化学质量平衡方法(CMB)和多元分析方法²类.前者需要对可能来源的化学成分谱进行测量,往往花费大量财力和人力,后者可以分为主元素分析方法和因子分析方法等,但是解析出来的成分谱和载荷有时为负值^[1,2].

PMF(positive matrix factorization)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.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^[1~5].

本文将利用 1999 年至 2000 年 4 次对北京市大气细粒子的化学成分数据,尝试运用 PMF 方法来分析其主要来源.

1 粒子采样、组分分析和气象背景

利用分级撞击式采样器(Anderson 和 Mourdi)对 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度进行样品采集,时间间隔为 24h.为了解不同季节北京市细粒子的来源,考虑到夏季是光化学比较活跃的季节,冬季采暖燃煤量大以及扩散条件较差(如冬季较强的逆温),1999-10-01 为国庆 50 周年等特点,总共进行了 4 次观测和采样,有效采样天数为 40d,时间、地点和气象条件见表 1.

基金项目:北京市“蓝天工程”——能见度影响因素和改善途径研究

作者简介:宋宇(1970~),男,博士,讲师,主要从事大气环境模拟方面的研究.

收稿日期:2001-06-09;修订日期:2001-11-14

表 1 采样时间和气象背景
Table 1 Sampling durations and meteorological conditions

采样时间	天气简况	采样地点	有效采样天数及编号
1999-01-30 ~ 02-09	从 01-31 晚至 02-03 晚,有蒙古地区南下的冷高压过境,给北京市带来晴好、干燥和寒冷的大风天气(北风四五级间六级)	国安宾馆 21 层(约 80 m)	4d 1 ~ 4
1999-06-20 ~ 30	从 24 日开始北京市出现气温超过 35 ℃的持续高温天气,风速在 3 m/s 左右,相对湿度在 40 %左右	国安宾馆 21 层(约 80 m)	9d 5 ~ 13
1999-10-01 ~ 13	气温在 14 ℃左右,风速低于 2 m/s,有时甚至处于静风状态,相对湿度较高,在 80 %左右.除了 10-01 至 2 日外,其它时间大气扩散条件较差	北京大学光华管理学院楼顶(约 30 m)	15d 14 ~ 28
2000-01-20 ~ 29	气温在 - 6 ℃左右.23 日前,天气系统比较稳定,风速小于 1 m/s,相对湿度在 80 %左右.24 日开始,冷空气南下,风速为 3 m/s 左右,相对湿度 40 %左右,27 日后风速变小	国安宾馆 21 层(约 80 m)	12d 29 ~ 40

细粒子的化学成分包括:离子为 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Fe 、 Ca 、 K 、 Mg 、 Al 、 Na 、 Zn 、 Mn 、 Ti 、 Pb 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 5 种,元素为 Fe 、 S 、 Ca 、 K 、 Mg 、 Al 、 Na 、 Zn 、 Mn 、 Ti 、 Pb 、 Ba 、 Sr 、 Cu 、 Li 、 Ni 、 Co 、 Be 、 P 、 V 、 Cr 等,以及有机物,元素碳/有机碳(EC/OC).其中 EC 和 OC 由美国乔治亚理工学院帮助分析.

2 PMF 方法原理

假设 X 为 $n \times m$ 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 $n \times p$ 的矩阵, F 为 $p \times m$ 的矩阵, p 为主要污染源的数目, E 为残数矩阵.定义

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$$

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

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

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, F 为主要污染源的源廓线.在 PMF 中可以提供“重要性”来表示不同化学成分在源廓线中的重要性.

3 细粒子主要来源分析

考虑到有些化学成分的分析方法不准确,或者数据中过多的浓度低于检测下限,因此,在分析中将化学成分规范为: EC 、有机物(为 OC 的 1.4 倍,在以下图中以 O_{ges} 表示)、 SO_4^{2-} 、

图 1 和图 2 表示不同化学成分在各类来源中的重要性.可以看出,第 1 个源中, Ca 、 Mg 、 Al 、 Na 和 Fe 等地壳元素重要性较大,因此,认为它来自地面扬尘^[2,5]; Ca 在第 2 个源中的重要性异常高,认为它为建筑源^[5]; K 在第 3 个源中的重要性很大,同时有机物也比较高,因此,认为它来自生物质燃烧^[5]; SO_4^{2-} 和有机物在第 4 个源中的比例很大,而且元素碳和金属元素的重要性都不大,认为它是大气细粒子通过光化学反应的二次来源^[2,5]; 第 5 个源中元素碳和 Pb 的重要性很高,而且有机物也比较高,同时 SO_4^{2-} 不高,因此认为它来自机动车尾气排放^[6]; 第 6 个源中元素碳、有机物和 SO_4^{2-} 的重要性大,尤其是 Cl^- 的重要性很大,它是燃煤的标志,因此,认为它来自燃煤(包括工业燃烧、居民生活等).具体见表 2.

图 3 和图 4 表示 6 类主要来源中化学成分的相对浓度值(可以称为相对源廓线),它们和各类源中化学成分的重要性是比较吻合的(图 1、图 2 和表 2).

4 主要来源对细粒子的载荷分析

细粒子的 6 种来源在不同季节(共 40d)的载荷见图 5 和图 6(为 G 矩阵中的元素值).

地面扬尘在 1999 年 2 月和 6 月对细粒子是起到一定贡献,这是沙尘受风力作用被卷挟

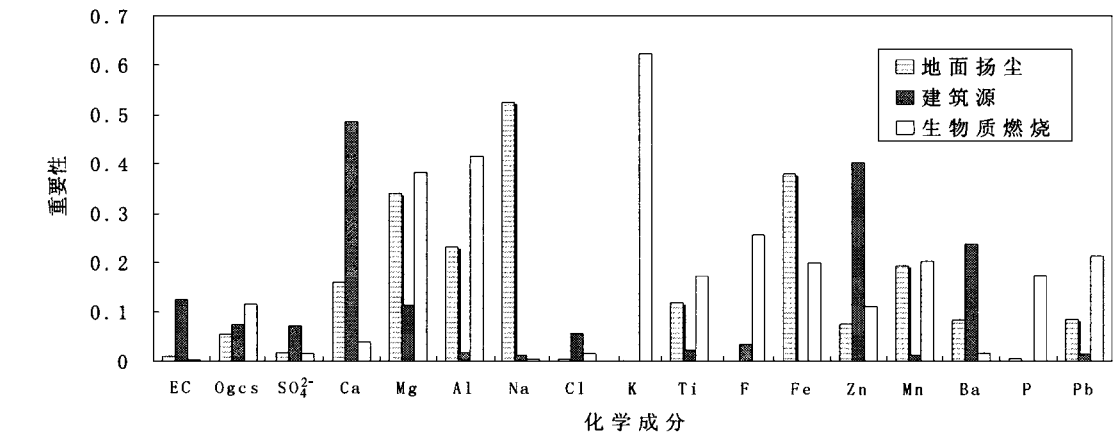


图 1 地面扬尘、建筑源和生物质燃烧等源中化学成分的重要性

Fig.1 The importance of chemical compositions in soil dust, construction dust and biomass burning

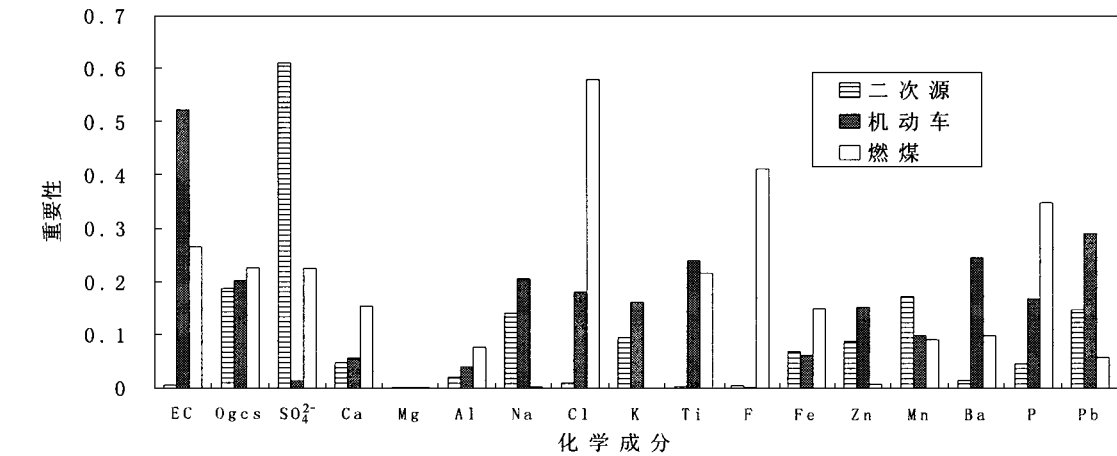


图 2 二次源、机动车和燃煤等源中化学种类的重要性

Fig.2 The importance of chemical compositions in secondary source, motor vehicle and coal burning

表 2 北京市细粒子 6 类主要来源中重要性较高和较低的化学成分		
Table 2 The importance of chemical compositions in fine particles		
来源	重要性较高的化学成分	重要性较低的化学成分
地面扬尘	Ca、Mg、Al、Na、Fe	EC、有机物
建筑源	Ca	有机物
生物质燃烧	K、有机物	
二次源	SO ₄ ²⁻ 、有机物	EC
机动力排放	EC、有机物、Pb	SO ₄ ²⁻
燃煤	EC、有机物、SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻	

到大气中的结果。2000 年 1 月地面扬尘几乎对细粒子没有影响,分析原因,在 2000 年采样前

和采样期间北京市不间断有多次大量降雪,雪水覆盖地表,使沙尘不能卷挟到空气中。

从建筑来源看,在 1999 年 6 月,采样附近出现高强度的建筑施工,表现出载荷很大,这也可以从检测的化学样品中看出,其中 Ca 的含量非常高。

生物质燃烧一般集中在秋季,而且对细粒子的载荷也高,这是因为秋季在北京市郊区仍然存在农田里燃烧麦秸的情况,它们可以传输到城区。此外,冬季居民炊事和各种餐饮(来自于近地层的大量餐馆)都会对细粒子有一定的贡献。

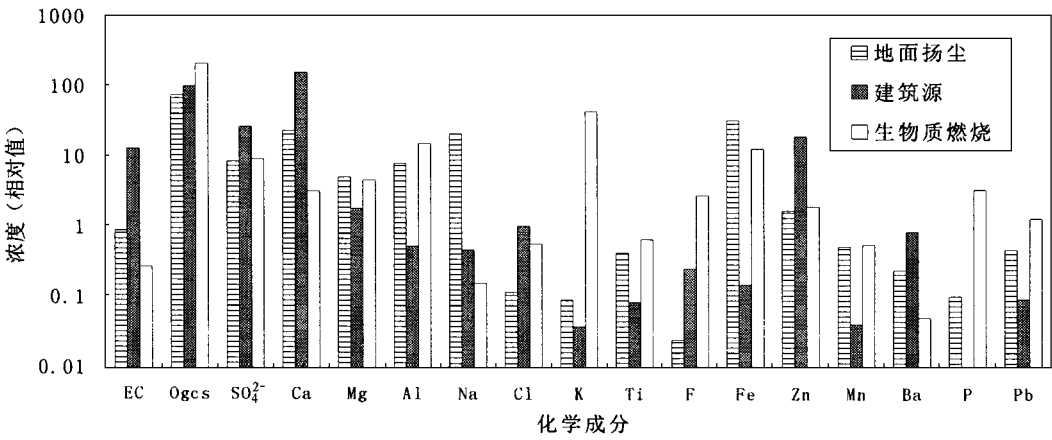


图 3 地面扬尘、建筑源和生物质燃烧等源的浓度廓线

Fig.3 The source profiles for soil dust ,construction dust and biomass burning

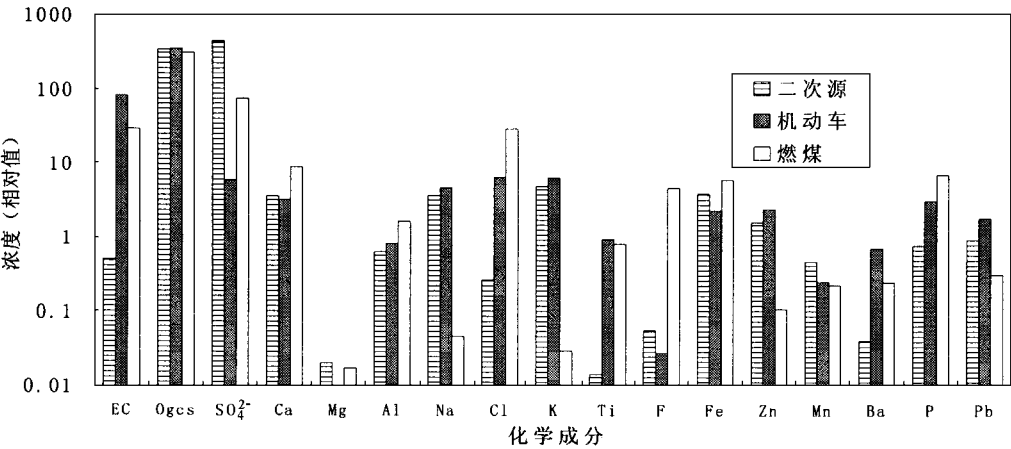


图 4 二次源、机动车和燃煤等源的浓度廓线

Fig.4 The source profiles for secondary source ,motor vehicle and coal burning

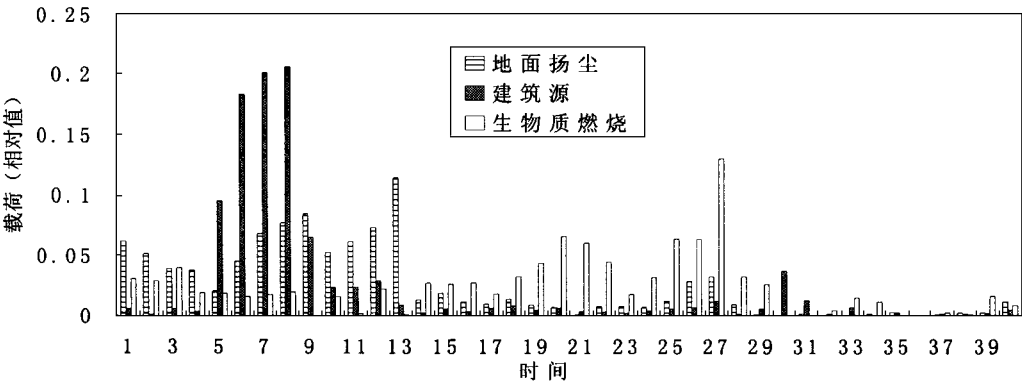


图 5 地面扬尘、建筑源和生物质燃烧等源在不同时间的载荷

Fig.5 Loading for soil dust ,construction dust and biomass burning

二次源(SO_2 等气体污染物通过光化学反应氧化成硫酸盐等)是细粒子的重要来源,而且夏季比冬季活跃(1999 年 6 月).在 1999 年 10 月份出现了比较厉害的二次源, SO_4^{2-} 很高(10 月 5 日),但这并不意味着秋季光化学更加活跃,而是这些气象条件很不利于大气扩散(出现静风、湿度大、贴地逆温等),使二次源产生的细粒子富集起来.

机动车对细粒子的载荷在全年都有一定的比例,尤其在冬季,这是因为机动车排放属于低层污染源,冬季逆温使它们不容易扩散出去.

燃煤一般包括高架点源和地面源(尤其冬季居民采暖燃煤),它在全年都会对细粒子有一定贡献.不同于地面扬尘,高架来源使它在多雪

的 2000 年 1 月依然对细粒子产生贡献.

确定利用 PMF 方法是否成功地得出了主要来源,还可以通过比较细粒子中重要化学成分的计算值和测量值之间的吻合程度来判断^[3].图 7 和图 8 表示一些主要化学成分质量浓度的观测值和计算值($G \times F$),单位为绝对浓度),二者的吻合程度比较好.也就是说,PMF 方法在比较完全地解析出了北京市细粒子的主要来源.

5 小结

(1)北京市细粒子主要有 6 类来源:地面扬尘、建筑源、生物质燃烧、二次源、机动车排放和燃煤.

(2)地面扬尘中 Ca、Mg、Al 等地壳元素占比较高的比例.从载荷来看,在地表干燥的春冬

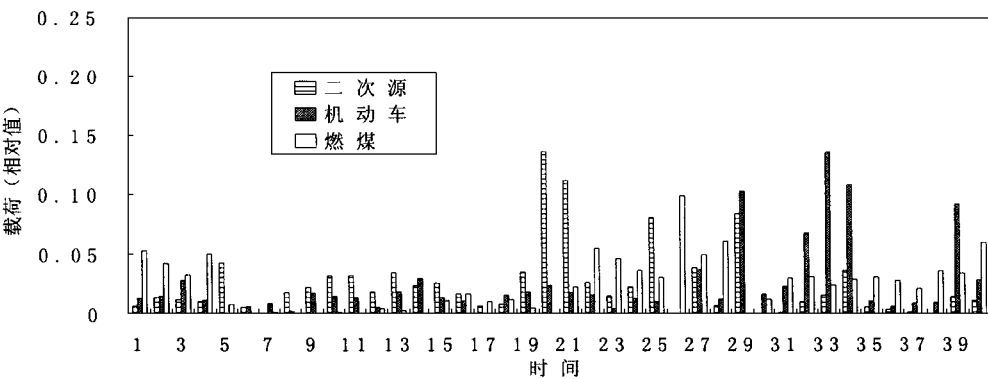


图 6 二次源、机动车和燃煤等源在不同时间的载荷

Fig. 6 Loading for secondary source, motor vehicle and coal burning

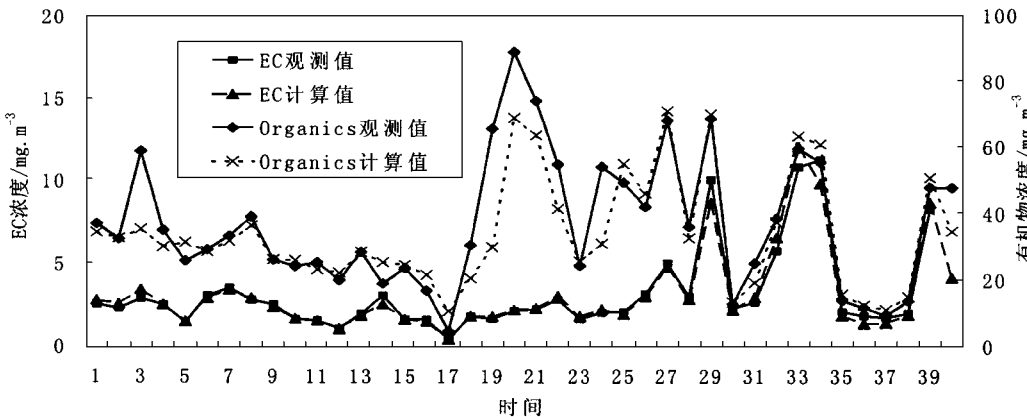


图 7 EC 和有机物的观测值和计算值对比

Fig. 7 The comparison of measurements and modeled results for EC and organics

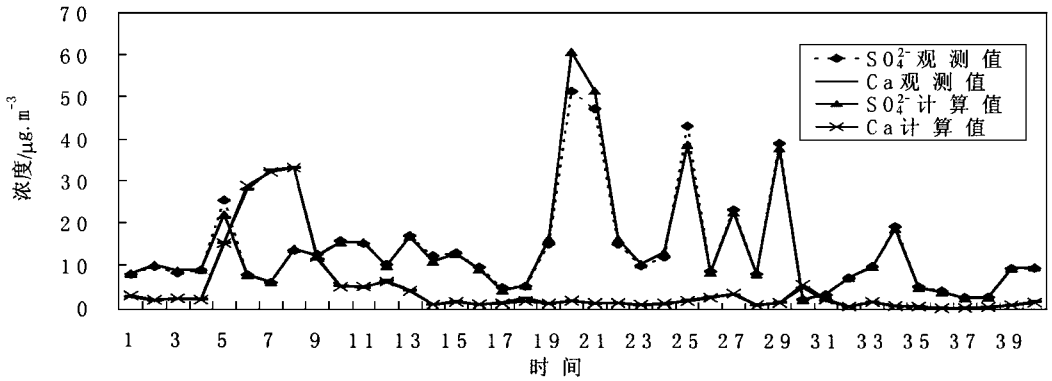


图 8 Ca 和 SO_4^{2-} 的观测值和计算值对比

Fig.8 The comparison of measurements and modeled results for Ca and SO_4^{2-}

季节,或者高温的夏季,由于风的卷挟作用,可以将其中的部分细粒子带到大气中,但在有持续降水的天气里(如 2000 年采样期间发生多次降雪),由于覆盖作用而不能进入大气。

(3) 建筑源中 Ca 的含量异常高。从载荷来看,当出现建筑施工密集的时候(如 1999 年 6 月国安宾馆附近),它对细粒子污染的贡献会很大。

(4) 生物质燃烧中 K 和有机物的含量很高。从载荷可以看出,它在秋季普遍较高,可能是由于北京市附近麦秸等燃烧带来的。

(5) 二次来源中 SO_4^{2-} 和有机物的含量很高,而且 EC 含量不高。在湿度大、温度高的夏季(1999 年 6 月的持续高温),载荷会很高,而在低温湿度小的冬季,载荷就小一些。值得注意的是,在湿度大、风速小、逆温现象严重的天气里,二次来源生成的大量硫酸盐可以富集起来(如 1999-10-05)。

(6) 机动车的尾气排放中 EC 和有机物、Pb 含量很高,是细粒子一个重要来源。由于它是底层污染源,它在冬季由于逆温富集效果比较明显,所以其载荷也会较高。在扩散条件相对好一些的夏季和秋季,载荷就明显低。

(7) 燃煤(包括工业燃烧和居民生活等)也是细粒子的一个重要来源,其且扩散条件差,载荷就高。而在夏季由于扩散条件较好,而且没有

采暖燃煤等因素,影响反而小一些。

本文利用 PMF 方法可以比较全面地确定北京市细粒子的主要来源,但是为确定它们在细粒子中的贡献比例,应该加强化学分析方法,更准确测量各种化学成分。

致谢:感谢芬兰 Helsinki 大学 Pentti Paatero 教授提供了 PMF 模式。

参考文献:

- Huang S, Rahn K A, Arimoto R. Testing and optimizing two factor analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 2169 ~ 2185.
- Lee E, Chan C K, Paatero P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particle pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3201 ~ 3212.
- Prendes P, Andrade J M, Lopez-Mahia P, Prada D. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruna city(N. W. of Spain) using positive matrix factorization. *Talanta*, 1999, **49**: 165 ~ 178.
- Xie Y-L, Hopke P K, Paatero P, Barrie L A, Li S-M. Identification of Source Nature and Seasonal Variations of Arctic Aerosol by Positive Matrix Factorization. *Journal of Atmospheric Sciences*, 1999, **56**: 249 ~ 260.
- Chueinta W, Hopke P K, Paatero P. Investigation of source of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 3319 ~ 3329.
- Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, Vowles P D, Cohen D D, Bailey G G. Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane(Australia) by receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3251 ~ 3268.