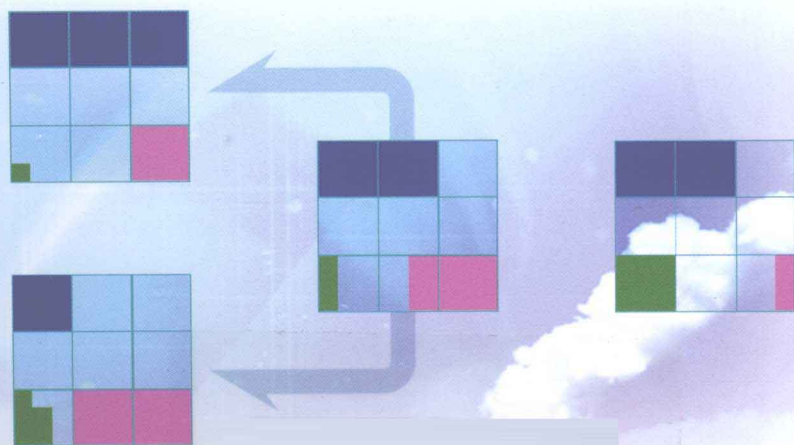


大气颗粒物来源解析

原理、技术及应用

朱 坦 冯银厂 著



科学出版社

大气颗粒物来源解析

原理、技术及应用

朱 坦 冯银厂 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书结合我国颗粒物污染防治工作的需求,系统总结了我国大气颗粒物源解析技术理论与应用领域的创新性研究成果。全书共分八章;第一章主要介绍我国大气颗粒物污染问题的演变及大气颗粒物源解析技术的发展历程;第二章介绍化学质量平衡受体模型的基本原理;第三章介绍二重源解析技术方法;第四章介绍大气颗粒物源及受体样品的采集和化学成分谱的建立;第五章介绍降低二次碳颗粒影响的大气颗粒物源解析技术方法;第六章介绍复合受体模型原理及方法;第七章介绍大气颗粒物源解析模型软件的开发与应用实例;第八章介绍几个受体模型的应用实例。

本书适合高等院校、科研院所大气环境相关专业的研究生、教师及科研人员,环境保护部门从事大气污染防治工作的技术人员及管理人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气颗粒物来源解析:原理、技术及应用/朱坦,冯银厂著. —北京:科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-034065-8

I. ①大… II. ①朱…②冯… III. ①粒状污染物-污染源-研究 IV. ①X513
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 072465 号

责任编辑:张淑晓 刘 冉/责任校对:包志虹
责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 5 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2012 年 5 月第一次印刷 印张: 14 1/2

字数: 292 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

大气颗粒物是大气的重要组成部分,给环境、气候以及人体健康带来很大威胁:颗粒物对太阳光有吸收和散射效应,导致大气能见度下降;颗粒物中凝结核的成云作用和降水对颗粒物的冲刷作用均可以使颗粒物进入降水或云水中,影响最终降水的酸碱性;颗粒物还是全球变暖、灰霾产生等大气污染现象的主要诱导因素之一;颗粒物尤其是粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下的颗粒物(如 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 等)可以通过呼吸进入人体肺部,增加呼吸系统的发病率,甚至影响心肺功能。因此,控制大气颗粒物污染,减少其对环境和人体健康的危害是 20 世纪 70 年代我国环保事业发展以来,特别是进入 21 世纪后大气污染防治工作的重点和难点。

“九五”之前,我国颗粒物污染控制的重点是有组织排放的烟尘和工业粉尘污染源,自 1973 年第一个“工业‘三废’排放试行标准”颁布和“三同时”制度提出以后,我国主要开展了以消烟除尘为主要内容的治理,改进锅炉的燃烧方式,采取后处理措施,以降低城市环境空气中的尘污染。20 世纪 80 年代以后,我国经济飞速增长,城市化、工业化进程不断加快,城市环境空气污染类型也发生了很大的变化:第一阶段,从新中国成立到“九五”期间,中国大气污染类型属于煤烟型污染,主要污染物是烟尘和二氧化硫;第二阶段,“九五”末,大气污染类型由煤烟型污染向煤烟、机动车尾气、扬尘等混合型污染转变;第三阶段,“十五”到“十一五”期间,大气污染类型又逐步向复合型污染过渡,以二氧化硫、颗粒物等为特征的传统污染依然严峻,而细粒子、臭氧、氮氧化物等污染也逐渐凸显,尤其是我国珠江三角洲、长江三角洲和京津冀地区,大城市灰霾天气增多,大气能见度下降,大气复合型污染特征明显。

纵观近四十年来我国的大气污染防治历程,可以以“进步显著、措施适时、成效明显、任重道远”来概括。近十年的中国环境状况公报的数据显示,我国城市空气质量总体上呈好转趋势,但仍有一部分城市的空气质量没有达到《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)的二级标准。在我国绝大多数城市中,大气颗粒物是影响城市环境空气质量的首要污染物。目前,《环境空气质量标准(二次征求意见稿)》提

出把 $\text{PM}_{2.5}$ 纳入基本污染物监控体系,并收紧 PM_{10} 的浓度限值, $\text{PM}_{2.5}$ 将逐步成为颗粒物污染管理的重点。监测数据表明,如果按照目前的环境空气污染态势发展,新标准出台后,将有约八成的城市不达标。因此,颗粒物是实现城市环境空气质量达标的最大障碍,颗粒物污染控制是我国环境空气保护管理的重要内容,颗粒物污染防治工作任重而道远。

“九五”以前,我国的大气污染类型主要是煤烟型污染,环境空气质量控制以总悬浮颗粒物(TSP)控制为主;在污染控制对策方面,我国政府在 20 世纪 70 年代、80 年代、90 年代分别提出以消烟除尘为核心的浓度控制法、 P 值控制法和总量控制法。然而,多年颗粒物污染管理的实践证明,很多城市花费了大量的人力物力进行消烟除尘,对有组织排放源的控制取得了一定效果,但颗粒物污染仍然没有得到根本改变,这主要是因为大气颗粒物的来源非常复杂,既有人为源排放又有天然源排放,既包括有组织源排放又包括无组织开放源排放。这种颗粒物排放源类的复杂性和多样性,给颗粒物污染防治带来了很大困难。过去污染源控制主要针对烟尘和工业粉尘等点源和面源排放源类,没有全面建立起颗粒物排放源类与受体之间的输入响应关系,致使所采取的颗粒物控制措施不够全面,很难彻底改善颗粒物污染状况。

随着有组织排放源的有效控制以及城市基础设施建设的大规模发展,颗粒物无组织排放源和开放源的问题日益突出。为了能更好地采取有效措施控制颗粒物各种排放源类,颗粒物污染防治工作迫切需要对环境空气颗粒物的各类来源进行识别和量化研究,在此背景下,以受体模型为主的颗粒物源解析技术应运而生,并得到越来越多的应用。

颗粒物源解析技术是对环境空气颗粒物的来源进行定性或定量研究的技术,是颗粒物污染防治的重要技术手段,可以全面建立颗粒物排放源与环境空气质量(受体)之间的关系,用源解析的结果指导颗粒物污染防治工作,可以提高颗粒物污染防治工作的针对性、科学性和合理性。

受体模型产生之前,主要是利用源模型(也称扩散模型)来建立有组织排放源与环境受体之间的关系,通过源模型可以估算出某个排放源对某个接受点浓度的贡献值,但是,源模型受到源强等参数的限制,只能计算有组织排放源的贡献。由于无组织排放源和开放源的源强定量困难,用源模型无法建立其与环境受体之间的关系,源模型不能定量各类排放源的具体贡献。为此,研究者将着眼点由排放源

转移到受体(受各类源影响的某一局部大气环境),通过分析采集的颗粒物样品来推断颗粒物的排放源类,并建立起了受体模型技术。受体模型的产生是源解析技术的重大突破,解决了颗粒物无组织排放源和开放源源强难以确定的难题。这种不依赖气象数据和污染源源强的颗粒物排放源类识别技术,自 20 世纪 70 年代问世以来,在国内外的环境管理中得到了广泛应用,其技术方法也得到了快速发展,并逐渐形成了完整的技术体系。

在源解析技术应用方面,早在“六五”期间,朱坦等应用 CMB 模型对天津市环境空气颗粒物进行来源解析并取得了良好的结果;20 世纪 80 年代末,戴树桂等首次在我国运用联合模型(因子分析与 CMB 结合)进行源解析研究;中华人民共和国环境保护部(原国家环保局)1993 年下发的《城市环境综合整治规划编制技术大纲》中,明确规定使用受体模型进行城市污染源解析工作。2000 年以后,很多研究向源模型和受体模型相结合、不同受体模型相互嵌套等方向发展,源解析技术进一步完善,源解析结果为颗粒物污染防治工作提供了更加可靠的依据。

本书共分八章:第一章主要介绍大气颗粒物源解析技术三种方法(排放源清单、源模型、受体模型)的发展;第二章主要介绍化学质量平衡(CMB)受体模型的基本原理、算法及发展历程;第三章主要介绍二重源解析提出的背景及技术方案;第四章根据各类颗粒物排放源的排放途径、方式、组成等方面的情况,介绍源和环境受体采集过程和成分谱建立的方法;第五章主要介绍进行二次颗粒物来源解析的意义和解析方法;第六章针对受体模型应用过程中常出现的共线性、源与受体不匹配等问题,介绍复合受体模型的最新发展及解决的重要难题;第七章结合具体城市研究实例,系统介绍采用 CMB 模型进行大气颗粒物来源解析的过程;第八章分别介绍和演示 PCA/MLR-CMB 复合受体模型、NCPCRCMB 复合受体模型和 EPA-CMB8.2 受体模型的使用方法。

此外,本书后面的附录 A、B、C、D 分别介绍了南开大学环境科学与工程学院在源解析技术研究应用过程中自主研发的四个软件的操作方法。这四个软件分别是:南开 CMB2.0 受体模型计算软件 NKCMB2.0、因子分析-化学质量平衡复合受体模型计算软件 PCA/MLR-CMB、非负主成分回归化学质量平衡受体模型计算软件 NCPCRCMB、化学质量平衡嵌套迭代模型计算软件 CMB-Iteration。附录 E 给出了用于受体模型技术研发的源解析研究平台,即化学质量平衡二重源解析计算软件——SALAB-NCMB。

目 录

前言

第一章 大气颗粒物源解析技术进展	1
引言	1
第一节 大气颗粒物源模型的发展	2
第二节 大气颗粒物受体模型的发展	6
第三节 大气颗粒物受体模型源解析的主要特点	12
参考文献	14
第二章 化学质量平衡受体模型的基本原理	15
引言	15
第一节 化学质量平衡受体模型的基本原理及算法	15
第二节 化学质量平衡受体模型拟合优度的诊断体系	19
第三节 化学质量平衡受体模型的产生与发展	24
参考文献	27
第三章 二重源解析技术方法	29
引言	29
第一节 二重源解析技术的提出背景	29
第二节 二重源解析技术的原理及解法	31
第三节 二重源解析技术的诊断技术及解析条件	35
参考文献	38
第四章 颗粒物样品的采集与成分谱	39
引言	39
第一节 源样品的采集	39
第二节 受体样品的采集	48
第三节 成分谱	60

第四节 源成分谱的组成与特征	62
参考文献	69
第五章 大气二次颗粒物源解析方法	71
引言	71
第一节 二次颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分	71
第二节 二次颗粒物对 CMB 模型的影响	74
第三节 二次颗粒物源解析的意义	77
第四节 硫酸盐、硝酸盐的源解析方法	78
第五节 SOC 的源解析方法	79
参考文献	84
第六章 复合受体模型方法	87
引言	87
第一节 受体模型面临的难题	87
第二节 PCA/MLR-CMB 复合受体模型	91
第三节 NCPCRCMB 复合受体模型	96
参考文献	103
第七章 模型软件及其应用实例	104
引言	104
第一节 大气颗粒物源解析技术应用示范——以无锡市为例	104
第二节 多环芳烃源解析应用实例	121
第八章 受体模型应用实例	131
引言	131
第一节 PCA/MLR-CMB 复合受体模型	131
第二节 NCPCRCMB 复合受体模型	137
第三节 EPA-CMB8.2 受体模型	139
附录 A 南开 CMB2.0 受体模型计算软件 NKCMB2.0 用户手册	148
附录 B 因子分析-化学质量平衡复合受体模型计算软件 PCA/MLR-CMB 用 户手册	167

附录 C 非负主成分回归化学质量平衡受体模型计算软件 NCPCRCMB 用 户手册	188
附录 D 化学质量平衡嵌套迭代模型计算软件 CMB-Iteration 用户手册	195
附录 E 源解析研究平台——化学质量平衡二重源解析计算软件 SALAB-NCMB 用户手册	205

第一章 大气颗粒物源解析技术进展

引言

随着源解析研究的发展,大气颗粒物来源解析技术先后出现了三种方法:排放源清单方法、源模型(扩散模型)法和受体模型法。

排放源清单法是最早应用的大气颗粒物来源解析方法。排放源清单法是根据排放因子,估算区域内各种排放源的排放量,根据排放量,识别对受体有贡献的主要排放源。这种方法对于颗粒物来说,主要存在两方面的缺陷:一是颗粒物开放源众多,其排放量难以准确得到;二是排放源的排放量与其对受体的贡献通常不是线性关系。因此,随着污染源类型越来越多,环境管理的要求越来越高,排放源清单法已经无法满足大气颗粒物源解析技术的要求。

源模型法从污染源出发,根据各种污染源源强资料和气象资料,估算污染源对受体的贡献。但是,对于量大面广的颗粒物开放源来说,由于无法得到可靠的源强资料,难以估算该污染源类对受体的贡献值。因此,可以说,难以建立全面的颗粒物污染源类与受体之间的关系是源模型法在颗粒物源解析应用中的最大障碍。

为了解决上述两种方法存在的问题,受体模型法应运而生。它从受体出发,根据环境空气颗粒物的化学、物理特征等信息估算各类污染源对受体的贡献。受体模型的种类很多,但主要分

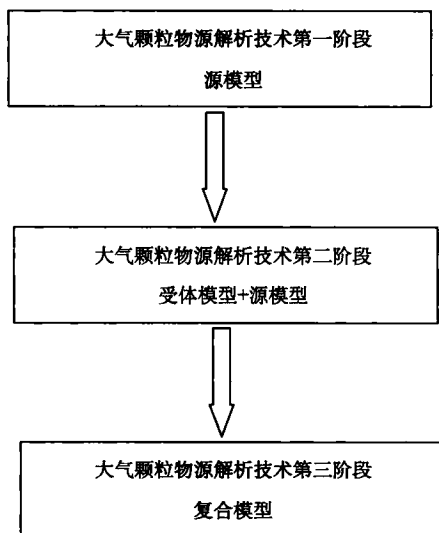


图 1-1 大气颗粒物来源解析技术经历的三个阶段

为两大类:源已知类受体模型和源未知类受体模型。这两类模型的算法不尽相同,有着各自的优缺点。受体模型是目前在世界上应用最为广泛的颗粒物源解析技术。

大气颗粒物来源解析技术在应用过程中也主要经历了三个阶段(图 1-1)。第一阶段:主要以源模型为主;第二阶段:随着源模型遇到的问题日益突出,受体模型和源模型开始混合使用;第三阶段:由于环境问题日益复杂,单独使用某一种模型已无法满足需求,复合模型得到了发展和应用。

第一节 大气颗粒物源模型的发展

源模型用数学方法定量描述大气颗粒物从排放源到受体所经历的全过程。其核心部分是大气扩散模型,用以模拟大气对颗粒物的输送、扩散和稀释作用以及大气颗粒物在扩散过程中所经历的干、湿沉积和化学转化等过程。

空气质量模型的发展一般分为如下三个阶段:

第一代模型主要包括高斯模型和拉格朗日烟团轨迹模型,基于高斯烟流扩散及烟团扩散理论,代表性的模型有 ISC3、AERMOD、ADMS、CALPUFF 等。这类模型模拟的物理过程较为简单,无法完整地描述大气运动状况。对沉积和化学过程的处理粗略,仅可用于模拟原生性污染物的扩散及简易的反应性轨迹模拟,对于颗粒物,仅可模拟一次污染源排放的颗粒物的扩散和干湿沉积。

第二代模型为欧拉网格模型,国外具代表性的模型有城市尺度光化学氧化模型(UAM)、区域酸沉降模型(RADM)、区域尺度光化学氧化模型(ROM)。国内具代表性的模型主要有:城市尺度的空气质量预报模型(如中国科学院大气物理研究所 HRDM)及区域尺度污染物欧拉输送模式(如中国科学院大气物理研究所 RAQM、南京大学区域酸沉降模型 RegADM 等)。与第一代模型相比,第二代模型的大气动力模块较为复杂,以使模拟的大气运动与实际较为吻合。这类模型加入了较为复杂的化学反应机制,分别针对光化学反应的气态污染物或颗粒物,但由于这些模型只是单独为解决某一个空气污染问题而设计的,其模拟结果通常仅为单一介质(气相或固相)的输出浓度。然而,大气中各污染物间具有相当复杂的反应行为,气、固相之间也有转化作用。例如,对氮氧化物的控制不仅会影响臭氧的

浓度,还会对酸沉降、颗粒物、大气能见度产生影响。为更好地利用一个模型来反映大气污染物形成机制间的相互关联性,即所谓一个大气的观念,第三代空气质量模型应运而生。

国外典型的第三代空气质量模型有 Models-3、WRF-chem 等。目前国内模型的发展也进入第三代,以一个大气的概念,建构了从全球尺度、区域尺度到嵌套网格的大气环境模式系列,比较成熟的有南京大学的区域大气环境模型系统(RegAEMS)、中国科学院大气物理研究所的嵌套网格空气质量预报系统(NAQPMS)、中国科学院大气物理研究所全球环境大气输送模型(GEATM)等。以 Models-3 为例,该模型可通过一次模拟工作即得到多种污染物(包括臭氧、颗粒物、氮氧化物等)的浓度分布以及酸度、能见度等。在空间范围上,可选择局地、城市、地区和大陆等多种尺度范围。模型可对 80 多种大气污染物的浓度分布进行模拟和预测。Models-3 的通用多尺度空气质量模型(CMAQ)是空气质量预报和分析系统的核心部分。图 1-2 为 CMAQ 模型的模块及考虑的主要过程。其中,最主要的是化学输送模块(CCTM)。

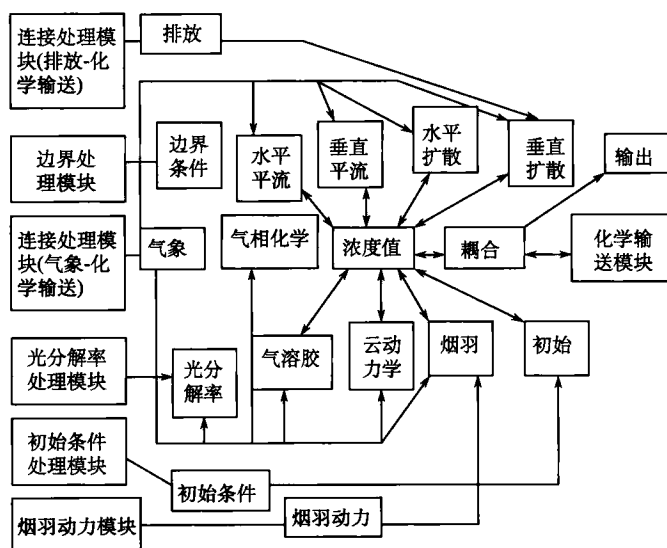


图 1-2 CMAQ 模型的模块及主要过程^[1]

CCTM 包括的过程可分为以下三类:

(1) 纯粹与化学有关的反应过程 模型提供了三种可供选择的化学机制

CB4、RADM2 及 SAPRC99。其中, CB4 包括 33 种化学反应物、81 种化学反应; RADM2 包括 63 种化学反应物、156 种化学反应; SAPRC99 包括 72 种化学反应物、198 种化学反应。用户也可以根据实际需要对这些机制进行修改或引入新的化学机制。

(2) 大气扩散和平流过程 污染物的输送过程包括平流以及次网格尺度的湍流扩散。

(3) 既与化学又与气象有关的一些过程 包括:与辐射有关的光分解过程,通过一个先进的光分解模块(JPROC)来模拟;污染物的烟羽扩散过程;云在液相化学反应、垂直混合、气溶胶的湿清除方面的作用及云对太阳辐射的吸收和散射对污染物的光化学过程的影响。

CMAQ 模型的气溶胶化学物种包括硫酸盐、铵盐、硝酸盐、有机碳、元素碳、沙尘、海盐。CCTM 气溶胶模块可以模拟:①干沉降清除;②气溶胶-云滴相互作用和降水清除;③硫酸/水汽系统中的二元匀质核化过程生成的新粒子;④从气相前体物产生的有机气溶胶组分;⑤粒子凝结和凝固增长。其中,二次有机气溶胶(SOA)采用有机气溶胶产出率的方法进行估算^[2]。

CMAQ 模型的气溶胶粒度分布采用对数正态三模态表示,即艾特肯核(Aitken nucleus)模态、积聚态和粗模态。模式将气溶胶分为两类:细颗粒物(粒径小于 $2.5\ \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$)和粗颗粒物(粗模态,粒径介于 $2.5\ \mu\text{m}$ 与 $10\ \mu\text{m}$ 之间)。 $\text{PM}_{2.5}$ 包含两个模态:粒径 $0.1\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 的积聚态和粒径小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的艾特肯核模态。假设 i 模态代表新生粒子, j 模态代表已存在的粒径更大一些的积聚态粒子,两模态间可通过凝结发生相互作用。每个模态均可由气态前体物凝结增长,或由细模态增长为粗模态,通过干湿沉降清除^[3]。

一、源模型在颗粒物源解析中的应用及局限性

利用源模型对大气颗粒物来源进行解析的总体路线如图 1-3 所示。研究区域的下垫面特征、大气颗粒物(或前体物)排放状况、气象要素特征是源模型必要的输入参数。源模型可以定量模拟颗粒物在大气中的传输扩散、干湿沉积及化学转化等过程,理论上可以计算出各排放源对受体的环境浓度贡献。

利用源模型进行颗粒物来源解析的主要优势在于:在各污染源排放量(或排放

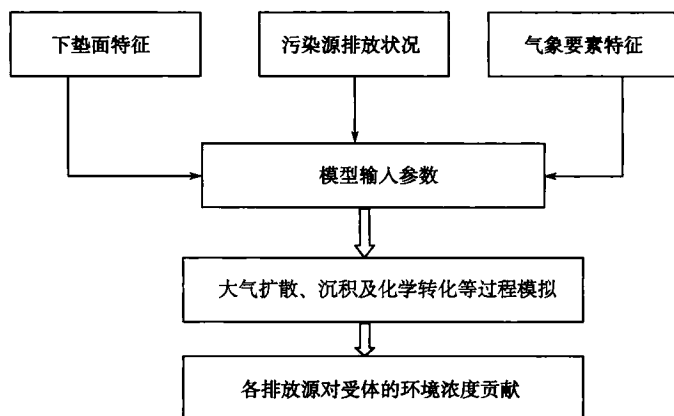


图 1-3 源模型解析颗粒物来源的总体路线

强度)确定的前提下,可以较精细地模拟颗粒物在大气中的扩散、清除、生成及转化等过程,建立污染源排放与受体之间的输入相应关系,得出各污染源排放对受体环境浓度的贡献。

源模型在颗粒物来源解析应用中的局限性主要表现为:

(1) 各颗粒物污染源的排放量(或排放强度)是源模型必需的输入参数,源排放清单是影响源模型适用性及模拟精度的重要因素。根据近年来我国 20 多个颗粒物污染较重的城市大气颗粒物(PM_{10})源解析结果分析,其环境空气中颗粒物的主要来源是开放源(主要包括城市扬尘、土壤尘、建筑水泥尘等),分担率达到 50% 左右。而颗粒物开放源具有排放随机、源强不确定等特点,因此,利用源模型进行颗粒物来源解析存在很大的不确定性。目前,源模型模拟颗粒物环境浓度时,开放源一般作为背景浓度考虑。

(2) 气象模式的误差会引起源模型结果的不确定性,特别是在模拟大气化学过程和气溶胶动力过程中。因此,若要精细模拟颗粒物在大气中的生消、迁移扩散等过程,需要输入高分辨率的气象要素场,在一定程度上影响了模型的可操作性。

二、源模型与受体模型的联用

大气扩散模型(源模型)从颗粒物排放源出发,在各污染源排放量(或排放强度)确定的前提下,可以模拟或预测不同气象条件下颗粒物浓度的时空分布,较好

地建立固定源和流动源排放与颗粒物环境浓度之间的定量关系,但难以应用于源强不确定性大的开放源。而受体模型通过对颗粒物受体及源样品的化学分析或显微分析确定各类污染源对受体颗粒物的浓度贡献。受体模型不需要精确了解每个污染源的源强,不依赖详细的气象资料,能够很好地解析扩散模型难以模拟的开放源类对受体颗粒物浓度的贡献。两种模型各有优势,联合应用可互补短长,使解析结果更为合理,并可预测。

1985年,Chow提出了将这两类模型结合起来的设想,通过实例对比了扩散模型和受体模型的解析结果负荷和差异的程度,解释了引起原因,指出了协调和相互补充解析结果的方法,为扩散模型和受体模型在颗粒物源解析中的联用提供了基本思路^[4]。

未来我国颗粒物污染防治将朝向综合化、精细化发展。扩散模型与受体模型的耦合将是颗粒物源解析技术的发展趋势之一。两种模型的耦合在解析成分谱相似的某些特定污染源的环境贡献、在解析二次颗粒物的贡献方面具有突出的优势。

第二节 大气颗粒物受体模型的发展

一、受体模型的发展

受体模型是通过受体和污染源样品的化学组分分析来确定污染源对受体的贡献值。其不需要知道源强,不依赖于气象资料,解决了扩散模型难以解决的问题。因此,受体模型自20世纪70年代问世以后,得到了迅速的发展,已逐步形成了系统的大气颗粒物源解析技术体系。

受体模型的种类很多,如化学质量平衡法、主成分分析-多元线性回归法、正定矩阵因子分解法、偏最小二乘法、神经网络法等。归纳起来,这些受体模型主要分为两大类:一类受体模型不需要知道详细的源类信息,称为源未知类受体模型;另一类受体模型需要知道详细的源类及其组成特征的信息,称为源已知类受体模型^[5]。

源已知类受体模型需要同时将源类和受体的信息纳入模型,通过在受体和源类之间建立平衡关系,估算源类对受体的贡献值。源未知类受体模型只需要将受体信息纳入模型,通过对受体分析,提取出多个因子,将这些因子一一对应识别为

不同污染源类型,并估算出这些污染源类对受体的贡献值。

1. 源未知类受体模型

源未知类受体模型不需要事先知道源的数量和成分谱的信息,它基于在同一受体上测得大量的数据(k 个样品),并对这些数据进行解析,从而推出源的数目和源的成分谱^[6]。一般来说,源未知类受体模型计算公式可以表示为第 k 个样品中的所有 i 个化学组分都是从 p 个独立源贡献得到的:

$$x_{ik} = \sum_{j=1}^p g_{ip} f_{pk} + e_{ik} \quad (1-1)$$

式中, x_{ik} ——所测得的在第 k 个样品中的第 i 个化学组分的浓度;

g_{ip} ——第 p 个源所释放出的第 i 个化学组分的浓度,通过矩阵 $\mathbf{G}$ 可以表示这 p 个源的成分谱;

f_{pk} ——第 p 个源对第 k 个样品的贡献;

e_{ik} ——模型拟合的误差。

源未知类受体模型种类繁多,其中比较有代表性的模型主要有主成分分析/多元线性回归(principal component analysis/multiple linear regression, PCA/MLR)模型、正定矩阵因子分解(positive matrix factorization, PMF)模型以及 UNMIX 模型等。

PCA 模型是最先提出的源未知类受体模型。它最早应用于化学计量学,20 世纪 80 年代开始应用到受体模型研究中。最初的 PCA 模型只能用于定性判断和分析污染源的数量和类型,无法定量计算出污染源的贡献值。1985 年,Thurston 和 Spengler 提出了绝对因子得分(APCS)的概念,将 PCA 模型与多元线性回归相结合,能够定量解析出源类对受体的贡献值。自推出以来,PCA/MLR 模型得到了长足的发展和应用^[6]。例如,1996 年,Harries 等使用 PCA/MLR 模型对英国伯明翰颗粒物载带的多环芳烃进行了源解析研究^[7];2004 年,Guo 等用该模型对中国东部城市的 VOC 进行源解析研究^[8];2005 年, Park 等用 PCA/MLR 模型对韩国首尔的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品进行源解析研究^[9]。这些研究表明 PCA/MLR 模型在不同城市的源解析工作中得到成功的应用。关于 PCA/MLR 模型的原理及计算方法将在后面的章节详细介绍。

PCA/MLR 模型自提出以后得到了广泛的应用,但是在应用中经常遇到诸如估算的源成分谱和贡献值可能会出现负值、计算过程中无法估算不确定性等问题。因此,为了解决这些问题,在因子分析的基础上,PMF 模型和 UNMIX 模型逐步发展起来。这两种模型基于因子分析原理,在 PCA/MLR 模型的基础上加以改进,自 20 世纪 90 年代后期被提出以来,得到了长足的发展。1997 年,Paatero 发表论文提出了 PMF 模型的运算方法^[10],此后,Paatero 和 Hopke 不断对 PMF 模型进行改进,并在美国 EPA 官方网站上推出了 EPAPMF 软件^[11];Paatero 也自主推出了 PMF2 和 PMF3 模型软件。自 PMF 软件推出以来,在国内外大量研究中得以应用。2003 年,Henry 发表论文提出了 UNMIX 模型的计算方法^[12],此后,他也不断对 UNMIX 模型进行改进,并在美国 EPA 官方网站上推出了 UNMIX 模型软件^[13]。

这两种模型是被美国 EPA 推荐使用的模型。在颗粒物源解析研究中有不少实际应用,如 2006 年,Yuan 等使用 PMF 模型对香港 PM₁₀进行了源解析研究^[14];2003 年,Larsen 等对巴尔的摩(Baltimore)当地的颗粒物上载带的 PAH 进行了源解析,均得到了合理的结果^[15]。

1) PMF 模型

PMF 模型是将原始矩阵 $X(n \times m)$ 因子化,分解为两个因子矩阵—— $F(p \times m)$ 和 $G(n \times p)$ 以及一个“残差矩阵” $E(p \times m)$,如式(1-2)所示^[11]:

$$E = X_m - \sum_{j=1}^p G_{nj} F_{jm} \quad (1-2)$$

式中, X_m ——第 n 个样品中的第 m 个化学组分;

p ——解析出来的源的数目;

G ——源贡献的矩阵;

F ——源成分谱矩阵。

矩阵 G 和 F 中的元素都是正值,即都是非负限制的。

为得到最优的因子解析结果,模型通过定义一个“目标函数”(object function) Q ,最终解析得到使目标函数 Q 值最小的 G 矩阵和 F 矩阵:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (E_{ij} / \sigma_{ij})^2 \quad (1-3)$$

式中: σ_{ij} ——第 j 个样品中第 i 个化学组分的标准偏差,或不确定性(uncertainty),是人为定义的。