

主成份分析研究天津市硫酸盐等空气污染

沈 济 殷兴军 宋文质 路洪荣 苏维瀚

(中国科学院环境化学研究所)

袁纪文 郑学海 沈士珍

(天津市环境保护监测站)

摘 要

用主成份分析法研究了天津市1980年秋冬两季空气中硫酸盐等的污染,共分析342个样本,每个样本包括17个变量。发现天津市严重的硫酸盐空气污染出现在冬天早晨小风、静风时,总颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等在城市下风方向聚积起来的空气污染烟幕中。识别出四个空气污染主要大气物理化学过程,各过程及其对硫酸盐变化的贡献率分别为:聚积过程57.9%、非甲烷烃6.5%、季节变化5.0%、相对湿度3.7%。推测一次排放和/或二氧化硫在颗粒物表面上的非均相催化氧化过程是天津市形成硫酸盐空气污染的主要过程。推算出二氧化硫转化成硫酸盐的表观一级转化速率为 $6.2 \pm 2.0\%$ 小时⁻¹ 或 $9.3 \pm 2.2\%$ 小时⁻¹,视二氧化硫沉降速率的取值。

因子分析、主成份分析近年来大量用于识别空气污染源^[1-5],也用来研究造成空气污染的大气物理化学过程^[6-8]。

本文用主成份分析找出硫酸盐严重污染的时间和空间,推算出二氧化硫转化成硫酸盐的表观一级转化速率,找出影响空气污染的大气物理化学过程及其对硫酸盐形成的贡献率。

一、实验及收集数据

1980—1981年度天津市大气质量评价现场实验情况已多次发表^[9-11],不再赘述。从天津市监测站收集到的常规空气污染监测数据和从天津市气象局收集的常规气象观测数据中可能和硫酸盐污染有关的参数及其导出函数,以及选取理由列于表1。

计算了1980年9月份和12月份的现场实验数据。全市分散着近20个监测点,根据监测点的地理位置将监测点分五组,即市中、市东、市南、市西、市北。每组有3或4个监测点。计算要求每次必须有全部变量的数据,否则这次测量的数据不能参加计算。气象数据用五个气象台站的平均值。有些气象参数如温度、湿度等不是逐时记录的,在无记录的时间内内插所需数据。

二、计算方法

主成份分析^[12]主要讨论方差的变化,为了消除变量的单位不同引起的混乱,首先

表 1 变量及导出函数

变 量	表示符号	单 位	选 用 理 由
硫酸盐	SO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	因变量
总颗粒物	TSP	mg/m^3	燃烧一次排放物和非均相反应有关
二氧化硫	SO_2	mg/m^3	形成硫酸盐的前驱物
氮氧化物	NO_x	mg/m^3	燃烧一次排放物和形成氧化剂有关
一氧化碳	CO	mg/m^3	燃烧一次排放物
总碳氢	THC	mg/m^3	非甲烷烃和甲烷之和
甲烷	CH_4	mg/m^3	天然源为主, 化学反应活性小
非甲烷碳氢	NMHC	mg/m^3	光化学反应氧化剂的前驱物
气温	T	$^{\circ}\text{C}$	描写季节变化
日温差	TD	$^{\circ}\text{C}$	日内温度变化
相对湿度	RH	%	大气中水蒸汽的相对含量
绝对湿度 ¹⁾	AHUM	mbar	大气中水蒸汽的分压和均相反应有关
相对湿度倒数 ²⁾	IRH	m/s	和气溶胶中水含量有关
风速	WS		和空气传输、扩散有关
风向 ³⁾	WD		和监测点在城市的上下风有关
风速倒数 ¹⁾	IWS		和空气的传输、扩散有关
总云量	TCL	级	阴晴天的量度

注: 1) $\text{AHUM} = (\text{RH}/100) \cdot 10^F(t)$

$$F(t) = 8.108 + \frac{1750}{235 + t} \quad (t \text{ 为温度 } ^{\circ}\text{C})$$

$$2) \text{IRH} = \frac{1}{1 - \frac{\text{RH}}{100}}$$

3) 根据监测点在城市中的相对位置使风向数字化。如, 在城市的正上风风向评为 0, 正下风评为 4, 在其他方位分别评为 1、2、3。

$$4) \text{IWS} = \frac{1}{\text{WS}}$$

将变量标准化, 即减去平均值再除以标准偏差。主成份分析是将原有的相互相关的一组变量变换成互不相关的(或称独立的、正交的)原变量线性组合的一组新变量(即成份):

$$P_{jk} = \sum_i^n C_{ji} Z_{ik} \quad (1)$$

Z_{ik} 为第 i 变量的 k 次值, P_{jk} 为第 j 成份的 k 次值, C_{ji} 是变换系数。($i, j = 1 \cdots n$), ($k = 1 \cdots m$), n 为变量的个数, m 为测量次数。变换方程(1)得:

$$Z_{ik} = \sum_{j=1}^n A_{ji} P_{jk} \quad (2)$$

A_{ji} 为第 i 变量 Z_i 在第 j 成份上的载荷。

显然, 求出载荷 A_{ij} 和系数 C_{ji} 就找到了一组相互独立的成份。步骤是: 有关分析标准化变量 Z_{ik} 得 $n \times n$ 阶实对称相关矩阵, 以“过关”雅可比法^[13] 对角化, 得到相关矩阵的本征值 λ_i 及其对应的本征向量 V_{ij} , 可以证明^[12]:

$$A_{ij} = V_{ij} \sqrt{\lambda_i} \quad (i, j = 1 \dots n) \quad (3)$$

$$C_{ji} = V_{ij} \sqrt{\lambda_i} \quad (4)$$

相关分析标准化因变量 Y 与成份 P_i 得:

$$Y = \sum_{i=1}^n b_i P_i \quad (5)$$

相关系数 b_i 为成份 P_i 对因变量 Y 的贡献率。

主成份分析的几何概念是多维变量空间的椭球体, 主成份指向椭球的长轴且相互正交, 载荷则为变量在主成份上的投影。主成份可以保持相互正交在多维空间转动使载荷大的增大, 小的变小, 使主成份的物理意义更容易解释。即所谓“旋转”^[12]。旋转前的主成份称未旋转主成份, 旋转后的主成份称旋转主成份。

通过原点以任意两主成份组成的平面的法线为转动轴转动, 因为主成份彼此正交其他主成份不受此转动的影响, 因此, 载荷矩阵只有两列变化, 转动后的这两列矩阵 $\{A''\}$ 为

$$\{A''\} = \{A'\} \{T\} \quad (6)$$

$\{A'\}$ 、 $\{A''\}$ 为转动前后载荷矩阵的子矩阵, 为 $n \times 2$ 阶。 $\{T\}$ 为 2×2 阶正交转动变换矩阵, 其元为

$$\{T\} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (7)$$

θ 为转动角。共 m 个主成份, 每两个主成份都要转动, 共要转动 $m(m-1)/2$ 次, 称一个循环, 一直循环到在一个循环里所有转动角都小于某一给定值。

转动标准的基本公式是 ϕ 有最大:

$$\phi = \sum_i^n \sum_j^m A_{ij}^4 - \frac{\gamma}{n} \sum_i^n \left(\sum_j^m A_{ij}^2 - A_i^2 \right)^2 \quad (8)$$

其中 A_{ij} 是 $n \times m$ 阶载荷矩阵 $\{A\}$ 的元, 且

$$A_i = \sum_j^m A_{ij} \quad (9)$$

依加权因子 γ 的不同有各式各样的旋转法。 $\gamma = 0$ 为 Quartimax 法; $\gamma = \frac{m}{2}$ 为 Equamax 法;

$\gamma = 1$ 为 Varimax 法。我们按 Quartimax 法和 Varimax 法进行了计算。 ϕ 有最大时:

$$\tan 4\theta = \frac{D}{B} \quad (10)$$

Quartimax 法的 D 、 B 分别为:

$$D = 4 \times \left\{ \sum_i^n A_{ij}^3 A_{ik} - \sum_i^n A_{ij} A_{ik}^3 \right\} \quad (11)$$

$$B = \sum_i^n \left(A_{ij}^2 - A_{ik}^2 \right)^2 - 4 \sum_i^n \left(A_{ij} A_{ik} \right)^2 \quad (12)$$

Varimax法的D、B分别为:

$$D = 4 \sum_i^n (B_{ij}^2 B_{ik}^2 - B_{ij} B_{ik}^3) - \frac{4}{n} \left[\sum_i^n (B_{ij}^2 - B_{ik}^2) \right] \left[\sum_i^n (B_{ij} B_{ik}) \right] \quad (13)$$

$$B = \sum_i^n (B_{ij}^2 - B_{ik}^2)^2 - 4 \sum_i^n (B_{ij} B_{ik})^2 - \frac{1}{n} \left[\sum_i^n (B_{ij}^2 - B_{ik}^2) \right]^2 + \frac{4}{n} \left[\sum_i^n (B_{ij} B_{ik})^2 \right]^2 \quad (14)$$

其中 $B_{ij} = A_{ij} / H_i$ (15)

且 $H_i^2 = \sum_j^m A_{ij}^2$ (16)

转动后的主成份矩阵{P}为M×L阶:

$$\{P\} = \{C\}' \{A\} \{A_m\}^{-2} \{A\}' \{X\} \quad (17)$$

{A}为N×M阶旋转前载荷矩阵, {A}'为{A}的移位矩阵, {C}为N×M阶旋转后的载荷矩阵, {C}'为{C}的移位矩阵, {A_m}为M×M阶对角本征值矩阵, {A_m}⁻²为其逆矩阵平方, {X}为N×L阶标准化的变量矩阵。凡成份的本征值大于1作为主成份, M为主成份个数, N为变量数, L为变量的数据点数。

回归分析标准化因变量Y与旋转后的主成份得

$$Y = \sum_i^m R_i P_i \quad (18)$$

R_i为标准化因变量Y与主成份P_i的相关系数。

三、结果与讨论

天津市空气污染物浓度分布接近对数正态分布^[11], 变量取对数后进行主成份分析和取对数进行主成份分析的结果没有根本差异, 不影响定性、半定量地说明问题, 本文只讨论不取对数进行主成份分析的结果。

每组数据有16个自变量(硫酸盐为因变量不包括在其中), 五组数据分别有36—92个样本, 用TRS-80微处理机运行BASIC-Ⅱ。表2列出主成份分析概况, 前三个成份占数据总方差的55.3—61.7%, 能解释硫酸盐方差的59.7—74.6%, 对应的复相关系数为77.3—86.4%。全部成份能解释硫酸盐方差的79.4—91.4% (西组除外), 对应的复相关系数为89.1—95.6%。因此, 所选的自变量基本上能描写硫酸盐的变化规律。头三个

表2 主成份分析和硫酸盐回归分析一览表

地 区	样本数	前三个主成份		全部成份
		占总方差百分数	解释硫酸盐方差百分数	解释硫酸盐方差百分数
市中	92	57.8	59.7	79.4
市东	82	55.3	68.5	89.2
市南	57	61.6	68.7	83.1
市西	75	59.4	69.2	72.2
市北	36	61.7	74.6	91.4

成份能概括十六个变量的大部份信息和硫酸盐的变化情况。这是因为在主成份分析中第一成份最大限度地利用原变量数组的信息,第二成份最大限度地利用除第一成份外的原变量数组其余的信息,以此类推。这样,用少数几个成份就可包含原变量数组的绝大部分信息,这少数成份称主成份。

变量在主成份上的载荷(或变量和主成份的相关系数)可以用来解释主成份的物理意义。当主成份为正,变量的载荷为正(负)时,变量高于(低于)其平均值;当主成份为负,载荷为正(负)时,变量低于(高于)其平均值。不过,载荷正负与主成份在空间的取向有关,如一组变量在某一主成份上的载荷为正,另一组变量的载荷为负,当该主成份取其相反方向为正时,则所有载荷异号,即原为正载荷变成负载荷,原为负载荷的都变成正载荷。在以下的讨论中注意点放在讨论变量与主成份所代表的物理化学过程之间的变化规律上,不多纠缠在正负号上。另外,当载荷小于0.3时占该变量方差的9%以下,认为不重要。

1. 造成硫酸盐等严重空气污染的因素

主成份分析的几何概念是多维空间的椭球体,未旋转主成份的指向椭球的长轴且相互正交。未旋转主成份用于空气污染表示诸变量造成空气污染最严重的烟幕期。

第一未旋转主成份的载荷列在表3。在未旋转第一主成份上载荷比较高的有总颗粒物、二氧化硫、氮氧化物和风速倒数,负载荷绝对值较大的有日温差、气温和风速。显然,未旋转第一主成份代表空气污染最严重的情况,在气温低的冬天,一天的早晨,风速较小时,燃煤产生的空气污染物如总颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等在城市的下风方向会聚集起来形成严重的空气污染烟幕。

未旋转第二主成份中相对湿度、相对湿度倒数和绝对湿度载荷比较高,因此是描写大气水中蒸汽含量的主成份。

未旋转第三主成份大多数情况下载荷高的是总碳氢和非甲烷碳氢,是反响大气中有机气体污染的一个主成份。

未见一氧化碳和总云量有规律地进入前几个主成份,可能数据缺乏确定性或者的确这两个变量与其他变量相关不显著。

硫酸盐与未旋转第一、二、三主成份的相关系数分别为0.637—0.811, 0.043—0.155和0.048—0.158。显然,天津市硫酸盐空气污染也出现在严重的空气污染的烟幕中。

为了进一步证实上述论点,把硫酸盐也作为变量(即17个变量)进行主成份分析。硫酸盐以相当高的载荷出现在未旋转第一主成份之中。

总之,天津市严重的硫酸盐空气污染出现在冬天的早晨、小风、静风时,总颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等在城市下风方向聚集起来的空气污染烟幕中。而大气中水蒸汽含量、有机气体、一氧化碳、总云量等不起主要作用。

2. 表观一级转化速度

利用(5)式可以导出硫酸盐随因变量变化的经验公式。由此可以估算二氧化硫转化成硫酸盐的表观一级转化速率^[1]。

前三个未旋转主成份能解释硫酸盐方差的70%左右,仅考虑这三个主成份所描写的过程,(5)式近似成

$$Y = b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 \quad (19)$$

表3 未旋转第一主成份的载荷

地区	环境											荷载					σ	R_1^2	R^*
	TSP	SO ₂	NO _x	CO	THC	CH ₄	NMHC	T	TD	RH	AHUM	IRH	WS	WD	IWS	TCL			
市中	0.65	0.75	0.47	0.58	0.39	-0.51	0.53	-0.77	-0.52	0.37	-0.54	0.13	-0.65	0.60	0.65	0.10	29.6	56.3	0.751
市东	0.72	0.68	0.54	0.37	0.58	-0.39	0.65	-0.76	-0.53	0.34	-0.53	0.09	-0.58	0.54	0.68	0.02	29.0	65.8	0.811
市南**	0.73	0.68	-0.10	-0.35	-0.39	-0.43	-0.31	-0.79	-0.16	-0.13	-0.75	-0.26	-0.27	0.54	0.53	0.03	21.7	45.3	0.673
市西	0.59	0.66	0.60	-0.04	0.71	-0.47	0.77	-0.69	-0.55	0.26	-0.43	0.09	-0.45	0.44	0.38	0.16	25.3	58.4	0.764
市北	0.73	0.90	0.38	0.47	0.81	-0.11	0.84	-0.65	-0.35	0.16	-0.56	-0.02	-0.32	0.10	0.57	-0.09	27.0	46.1	0.679

* σ 为该成份占变量数组方差的百分数; R 为该成份与硫酸盐的相关系数; K_1^2 为 R 的平方乘以 100, 即该成份能解释硫酸盐方差的百分数。这些符号及其意义适应于全文。

** 为未旋转第二主成份。

估算表观一级转化速率时只考虑硫酸盐随二氧化硫的变化, 展开 (19) 式得:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = I + R_1[\text{SO}_2] + R_2[\text{SO}_2] + R_3[\text{SO}_2] \quad (20)$$

R_1 、 R_2 和 R_3 分别为前三个未旋转主成份二氧化硫变量的前系数与该主成份和硫酸相关系数的乘积, I 近似为常数并设和表观一级转化速率无关。令

$$R = R_1 + R_2 + R_3 \quad (21)$$

$$\text{则 } R = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{d[\text{SO}_2]} = \frac{\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt}}{\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}} \quad (22)$$

用箱体模型估算硫酸盐和二氧化硫浓度随时间的变化率

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} &= \frac{q}{H} - K_1[\text{SO}_2] - \frac{V_{g,\text{SO}_2}}{H}[\text{SO}_2] \\ \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} &= 1.5K_1[\text{SO}_2] - \frac{V_{g,\text{SO}_4^{2-}}}{H}[\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

其中 q 为二氧化硫排放源强, H 为箱体高度, K_1 为表观一级转化速率, V_{g,SO_2} 、 $V_{g,\text{SO}_4^{2-}}$ 为二氧化硫及硫酸盐的干沉降速率。则

$$R = \frac{1.5K_1 - \frac{V_{g,\text{SO}_4^{2-}}}{H}[\text{SO}_4^{2-}]}{\frac{q}{H[\text{SO}_2]} - K_1 - \frac{V_{g,\text{SO}_2}}{H}} \quad (24)$$

$V_{g,\text{SO}_4^{2-}}$ 比 V_{g,SO_2} 低一个数量级, 城市空气中硫酸盐浓度比二氧化硫浓度低一个数量级, 可以近似取

$$\frac{V_{g,\text{SO}_4^{2-}}}{H}[\text{SO}_4^{2-}] \ll 1.5K_1 \quad (25)$$

(24) 式可简化成

$$K_i = \frac{\frac{q}{H[SO_2]} - \frac{V_{g,SO_2}}{H}}{\frac{1.5}{R} + 1} \quad (26)$$

主成份分析所用的数据为全天各时的数据,源强 q 估计为 $10\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$,此值相当于一月 $500\text{m} \times 500\text{m}$ 方格内排放二氧化硫 6.5T 。二氧化硫的干沉降速率发表的平均值为 $0.01\text{m}/\text{s}$ ^[14],据几年来在天津市监测的经验,城市烟羽中的二氧化硫衰减得相当快;在另一组估算中取干沉降速率为 $0.02\text{m}/\text{s}$ 。二氧化硫浓度数据用平均值($\mu\text{g}/\text{m}^3$), R 为(20)、(21)式所定义,箱体高度估计为 1000m 。

当二氧化硫干沉降速率取 $0.01\text{m}/\text{s}$ 时,按(26)式估算的表观一级转化速率在市中、市东、市南、市西和市北分别为 7.3 、 7.7 、 12.2 、 8.3 和 10.9% h^{-1} 。平均 $9.30 \pm 2.2\%$ h^{-1} 。当二氧化硫干沉降速率取 $0.02\text{m}/\text{s}$ 时,分别为 4.4 、 4.9 、 9.0 、 5.2 和 7.7% h^{-1} ,平均 $6.2 \pm 2.0\%$ h^{-1} 。显然,这些数值都略大于按一维有源模型估计的转化速率 2.3% h^{-1} ^[10]。可能因为用主成份分析估算表观一级转化速率时,硫酸盐的一次排放速率也计在转化速率之中。

3. 识别空气污染大气物理化学过程及其对形成硫酸盐的相对贡献率

将前四个或五个主成份按Quartimax法和Varimax法旋转得旋转后的主成份矩阵及其载荷矩阵。变量在各主成份上的载荷在旋转前和旋转后有明显的不同,只有少数几个变量的载荷在旋转后的主成份上比较大,容易解释,而两种旋转法之间的差异较小。这和Gatz,D.F.用主成份分析识别气溶胶的污染源^[21]与Thurston,G.D.研究空气污染过程^[16]的结果一致。本文只讨论按Varimax法旋转的结果。

主成份分析比因子分析具有的优点之一是经正交旋转后各主成份仍保持相互正交(即互不相关),且能精确地计算出各主成份^[12]。按(17)式求出旋转后的主成份 $\{P\}$,将标准化的硫酸盐作为数组的第一列,主成份作为其余列进行相关分析,得到的相关矩阵除对角元为1,第一行和第一列非零外,其他元素皆为零。这样,硫酸盐和主成份之间的相关关系简化成(18)式。复相关系数 R 为:

$$R^2 = \sum_{i=1}^m R_i^2 \quad (27)$$

各变量在旋转主成份上的载荷,旋转主成份与硫酸盐的相关系数和解释硫酸盐的方差列在表4—7中。旋转前各主成份按所占总方差的大小排队,旋转后不再按此次序排队。

在表4列的旋转主成份上总颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、风向、风速倒数等变量的载荷高,风速负载荷的绝对值高,表明在风速较小时在城市的下风空气污染物总颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等会聚积起来。定各该主成份为“聚积过程”。旋转前这一主成份为第一主成份,但气温、日温差、绝对温度等载荷都较大,旋转后这些变量的载荷都变小了。

西组中经旋转风速、风向自成一主份,使聚积过程主成份上风速、风向的载荷变小,使该主成份所占的总方差偏低,北组中总碳氢和非甲烷碳氢不能独立成一主成份,而风速、风向反而独立成为一主成份,使这组数据所占的方差偏高,可能是由于这两组

表 4 聚积过程主成份

地 区	载 荷														σ	R_1^2	R		
	TSP	SO ₂	NO _x	CO	THC	CH ₄	NMHC	T	TD	RH	AHUM	IRH	WS	WD				IWS	TCL
市中	0.70	-0.57	0.59	0.15	0.08	-0.16	0.12	-0.35	-0.24	0.37	-0.19	0.15	-0.56	0.77	0.71	-0.27	19.4	55.2	0.743
市东	-0.69	-0.45	0.47	-0.46	-0.26	0.02	-0.27	0.35	0.07	-0.14	0.27	-0.13	0.29	-0.71	-0.71	0.45	17.3	59.0	-0.768
市南	0.77	0.88	0.38	-0.10	-0.02	-0.11	0.00	-0.47	-0.34	0.24	-0.33	0.01	-0.37	0.73	0.63	-0.06	19.4	59.6	0.772
市西	-0.80	-0.77	-0.86	0.09	-0.22	0.07	-0.22	0.16	0.12	-0.31	0.11	0.05	0.06	-0.23	0.35	-0.19	14.7	32.8	-0.573
市北	0.77	0.80	0.58	0.41	0.85	0.07	0.83	-0.44	-0.29	0.15	-0.33	-0.07	-0.08	0.27	0.43	-0.30	24.7	59.4	0.741

表 5 相对值主成份

地 区	荷 载																σ	R_1^2	R
	TSP	SO ₂	NO _x	CO	THC	CH ₄	NMHC	T	TD	RH	AHUM	IRH	WS	WD	IWS	TCL			
市中	0.05	0.10	0.15	0.15	0.03	-0.09	0.05	-0.06	-0.69	0.84	0.38	0.68	-0.33	-0.03	0.05	0.62	14.8	1.2	0.109
市东	-0.28	-0.16	-0.19	-0.26	0.02	0.01	0.08	0.06	0.67	-0.91	-0.39	-0.77	0.47	0.47	-0.20	-0.28	16.9	4.7	-0.216
市南	0.05	-0.09	-0.11	-0.04	0.11	0.29	0.03	-0.07	-0.58	0.32	0.44	-0.75	-0.62	-0.62	0.28	0.55	16.9	7.5	0.273
市西	-0.05	0.10	-0.09	0.07	-0.19	-0.13	-0.14	0.03	0.78	-0.36	-0.53	-0.82	0.15	0.15	-0.11	-0.31	15.7	0.60	-0.076
市北	0.21	0.08	0.17	-0.44	-0.11	0.03	-0.08	-0.09	-0.82	0.72	0.35	0.69	-0.24	-0.24	-0.11	0.36	14.3	4.6	0.215

表 6 非甲烷碳氢主成份

地 区	载 荷																σ	R_1^2	R
	TSP	SO ₂	NO _x	CO	THC	CH ₄	NMHC	T	TD	RH	AHUM	IRH	WS	WD	IWS	TCL			
市中	0.13	0.18	-0.12	0.51	0.98	0.11	0.95	-0.15	-0.10	0.06	-0.19	0.06	-0.15	0.03	0.20	0.01	14.5	15.8	0.397
市东	0.04	0.26	0.17	0.25	0.89	-0.08	0.86	-0.11	-0.01	0.08	-0.10	-0.13	-0.31	0.04	0.20	0.50	13.2	3.2	0.178
市南	-0.05	0.17	0.08	-0.84	-0.95	0.10	-0.97	-0.06	0.31	-0.19	-0.18	-0.17	-0.08	-0.06	0.06	0.23	17.8	0.8	0.089
市西	0.10	-0.00	0.23	-0.07	0.89	-0.30	0.88	-0.15	-0.10	0.19	-0.08	0.17	-0.16	0.05	0.49	-0.25	13.4	6.3	0.251

表 7 季节变化主成份

地 区	荷 载																σ	R_1^2	R
	TSP	SO ₂	NO _x	CO	THC	CH ₄	NMHC	T	TD	RH	AHUM	IRH	WS	WD	IWS	TCL			
市中	-0.17	-0.46	-0.12	-0.44	0.08	0.79	-0.13	0.84	0.24	0.25	0.80	0.34	0.20	-0.09	0.10	-0.24	17.4	0.7	-0.084
市东	0.31	0.40	0.18	-0.22	0.06	-0.61	0.23	-0.85	-0.52	-0.06	-0.74	-0.26	-0.24	0.26	0.14	0.05	15.7	9.2	-0.304
市南	-0.29	0.11	0.78	-0.03	0.06	0.67	-0.05	-0.78	0.08	0.36	0.76	0.29	-0.02	-0.03	-0.08	-0.07	16.1	1.6	-0.126
市西	0.01	-0.34	-0.07	0.48	-0.10	0.73	-0.30	0.91	0.35	0.28	0.80	0.31	0.06	-0.04	0.20	0.04	17.5	8.5	-0.291
市北	0.03	-0.07	0.25	0.09	-0.04	0.83	-0.26	0.82	0.28	0.43	0.82	0.16	-0.01	0.78	0.16	0.01	19.4	11.8	0.344

数据缺乏确定性。其余三组平均占总方差的18.7%。这三组能解释硫酸盐的变化率都在50%以上,平均57.9%,因此,聚积过程是生成硫酸盐的主要过程。

表5所列的数据中日温差的负载荷、相对湿度和相对湿度倒数的正载荷高,描写了一日内早、中、晚的变化。一天内绝对湿度不会有太大的变化,但是,由于日照气温能相差10℃以上,造成相对湿度变化。建议此主成份为相对湿度主成份。五组数据所占方差都比较接近,平均为15.7%。但是能解释硫酸盐的方差都很低,五组平均为3.7%。至少在野外实验这几天以晴为主的天气内由于相对湿度增加所引起的与湿度有关的生成硫酸盐的途径不是天津市污染空气中形成硫酸盐的主要途径。

表6数据中总碳氢和非甲烷碳氢的载荷高,表示了城市中有有机气体污染情况,定名为非甲烷碳氢主成份,所占方差平均值为14.7%。北组中总碳氢和非甲烷碳氢的高载荷进入聚积过程主成份,不能单独成立一个主成份,故未列出。

总碳氢和非甲烷碳氢浓度增加硫酸盐浓度增加,四组数据平均能解释硫酸盐变化率的6.5%。

在表7的数据中,气温、绝对湿度和甲烷的载荷的绝对值都比较高,刻画了从秋季到冬季变化时,气温降低了,绝对湿度也降低了,大自然产生甲烷的速度减慢了,大气中甲烷浓度也降低了。可以说是一个反映季节变化的主成份,平均占方差的17.2%。

由季节变化的主成份与硫酸盐的相关系数看出:市中、市东、市南和市西四组中都是当气温降低时,即从秋季到冬季硫酸盐浓度增加,而北组的变化方向相反。可能是北组参加计算的数据太少,特别是秋天数据太少,使气温平均值偏低,数据的稳定性不够,以致风向在此主成份上有很大的载荷。前四组平均能解释硫酸盐变化率的5.0%。

四、结语

主成份分析只能看出硫酸盐浓度随大气物理化学过程变化而变化的情况,而不是各过程形成硫酸盐在大气中的绝对浓度。但是,秋冬两季硫酸盐浓度的总平均值为 $18.3\mu\text{g}/\text{m}^3$,标准偏差为 $15.6\mu\text{g}/\text{m}^3$,标准偏差已接近其平均值,用硫酸盐的变化率来量度硫酸盐的生成情况是较好的近似。

既然聚积过程对空气中硫酸盐变化率的贡献占天津市大气中硫酸盐浓度方差的半数以上,可以推测硫酸盐的一次排放过程和/或二氧化硫在颗粒物表面上非均相催化生成硫酸盐过程是天津市空气中形成硫酸盐污染的主要过程。

这是我们第一次用多元统计分析方法研究城市硫酸盐等空气污染。一氧化碳、总云量包括在变量中,但未能有规律地进入主成份。另一方面,产生光化学烟雾的前驱物质氮氧化物、非甲烷碳氢等包括在变量中,确没有光化学过程的特征物质臭氧等。描写聚积过程的特征参数大气混合层高度也未收集到,这些都是我们今后在现场实验中要进一步改进的。

为了进一步弄清楚究竟是硫酸盐一次排放效应重要,还是非均相催化氧化效应生成硫酸盐重要,在今后的现场实验中要测定污染源的硫酸盐一次排放因子,进一步开展城市空气中颗粒物中有催化活性物质如锰、铜、铁、矾、烟灰等变化引起空气中硫酸盐浓度变化规律的研究。

参 考 文 献

- [1] Hopke, P.K., Gladney, E.S. et al., *Atmos. Environ.*, 10, 1015—25 (1976).
- [2] Gatz, D.F., *J. of Applied Meteorology*, 17, 600—8 (1978).
- [3] Kleinman, M.T., Pasternack, B.S. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 14, 62—5 (1980).
- [4] Gaarenstroom, P.D., Perone, S.P. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 11, 795—800 (1977).
- [5] Daisey, J.M., Hershman et al., *Atmos. Environ.*, 16, 2161—8 (1982).
- [6] Henry, R.C., Hidy, G.M., *Atmos. Environ.*, 13, 1581—96, (1979).
- [7] Henry, R.C., Hidy, G.M., *Atmos. Environ.*, 16, 926—43 (1982).
- [8] 辻野喜夫, 大气污染学会志 (日), 18, 101—11, (1983).
- [9] 苏维瀚 等, 环境科学学报, 2(4), 329—41 (1982).
- [10] 中国科学院环境化学研究所, 天津市环境保护监测站, 环境科学, 5(1), 45—8 (1984).
- [11] 沈济 等, 环境化学, 3(6), 18—23, (1984).
- [12] Harmon, H.H., *Modern Factor Analysis*, Third Ed. Revised, University of Chicago Press, Chicago, 1976.
- [13] 冯康 等, 数值计算方法, 国防工业出版社, 439—42, 1978年.
- [14] McMahon, T.A. and Denison, P.T., *Atmos. Environ.*, 13, 571—85, (1979).
- [15] Thurston, G.D., *Atmos. Environ.*, 14, 424—26 (1980).

1984年5月14日收到.