

绝对主因子分析法解析北京大气颗粒物中铅来源

李玉武¹, 刘咸德², 李冰³, 杨红霞³, 董树屏¹, 张烃¹, 郭婧¹

(1. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 2005-09-18 ~ 2006-09-13 期间, 在北京南郊房山区、城区西二环和北郊昌平区 3 个采样点采集了 166 个总悬浮颗粒物(TSP)样品。用 ICP-AES 和 ICP-MS 方法测量了铅等 29 个无机元素。南郊、城区、北郊 3 个站点大气铅浓度年平均值分别为 179、142 和 $102 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。用绝对主因子分析法定性识别和定量解析了 TSP 样品中铅的来源。结果表明, 北京 TSP 样品中铅的来源及分担率分别为: 涉铅有色冶金工业(55.6%)、燃煤(16.9%)、建筑尘(11.8%)、土壤扬尘(10.2%)。涉铅有色冶金工业是主要来源。从空间分布看, 燃煤、建筑尘、土壤扬尘等来源排放的铅分布比较均衡, 3 个点位的浓度大体持平; 来源于有色冶金工业的铅浓度年均值在 3 个站点从南到北, 分别为 113、77.0 和 $44.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 具有南高北低的趋势。这提示工业来源的主要方位在北京的南边。北京市大气铅浓度有可观的下降空间。铅排放削减和有关环境管理措施的主要对象应该是北京南边的有色冶金, 特别是涉铅有色冶金行业。同一套化学组成数据计算结果显示, 土壤扬尘和建筑尘是 TSP 的主要来源, 分担率是 72.3%。其他来源还有: 燃煤(13.4%), 有色冶金工业源(9.5%)。

关键词: 大气颗粒物; 铅; 因子分析; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)12-3310-10

Source Apportionment of Aerosol Lead in Beijing Using Absolute Principal Component Analysis

LI Yu-wu¹, LIU Xian-de², LI Bing³, YANG Hong-xia³, DONG Shu-ping¹, ZHANG Ting¹, GUO Jing¹

(1. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China; 3. National Research Center for Geo-Analysis, Beijing 100037, China)

Abstract: From 18 September 2005 to 13 September 2006 in Beijing, 166 TSP samples were collected at three sites in southern suburb, downtown and northern suburb, respectively. Lead and other 28 elements were determined for those samples by ICP-AES and ICP-MS methods. The lead average concentration of one year in southern suburb, downtown and northern suburb was 179, 142 and $102 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. Source identification and apportionment were carried out using absolute principal component analysis(APCA) method. Five groups of sources were recognized. The sources are nonferrous metallurgy(55.6%), coal combustion(16.9%), construction dust(11.8%) and soil dust(10.2%), respectively. Major sources of aerosol lead in Beijing were from nonferrous metallurgy industry. Lead associated with coal combustion and other sources were evenly distributed over three sites. However, industrial lead was apparently at different levels at three sites, higher in southern suburb and lower in northern suburb. The lead concentration originated from nonferrous metallurgy at three sites from southern suburb, downtown to northern suburb was 113, 77.0 and $44.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, implying that the major sources for industrial lead were from the south to the Beijing. There is considerable space for reduction of aerosol lead concentration in Beijing. The main object for lead pollution discharge reduction and environmental management measures should aim at nonferrous metallurgy, especially for the field of lead metallurgy located at the south area to the Beijing. The calculation result based on the same chemical analysis data also shows that major source for TSP in Beijing is of soil dust and construction dust, accounting for 72.3%. The other sources such as coal combustion and nonferrous metallurgy account for 13.4% and 9.5%, respectively.

Key words: aerosol; lead; absolute principal component analysis; source apportionment

因子分析方法广泛应用于大气颗粒物的来源研究。传统的因子分析方法基于充分多的环境大气颗粒物样品化学分析数据, 可以定性识别其主要来源^[1~3]。绝对主因子分析法 (absolute principal component analysis)作为一种改进的因子分析方法, 可以定量解析大气颗粒物的主要来源, 得到各来源对大气颗粒物及其化学组分的贡献值和分担率^[4~16]。

大气铅污染的主要存在形式是大气气溶胶。大

气中的铅浓度是我国国家环境空气质量标准中规定的指标之一。自 20 世纪 90 年代我国汽油无铅化以来, 北京、天津等城市大气铅浓度有所下降, 但是仍然处于 $100 \sim 180 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 的较高水平。对于当前我国城市大气铅污染的来源研究, 前期工作多为定性识

收稿日期: 2008-02-14; 修订日期: 2008-04-08

基金项目: 国家自然科学基金委面上项目(20477042)

作者简介: 李玉武(1956~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为大气颗粒物化学成分测定及来源解析, E-mail: liyuwu@cneac.com

别,较少定量解析的数据^[17~19].

本研究在位于北京北郊、城区和南郊的3个点位,采集了2005-09-18~2006-09-13期间166个大气颗粒物样品,测量了样品中重金属铅等29个无机元素的浓度水平.在此基础上分析了铅浓度月均值变化和空间分布,并用绝对主因子分析法对铅等元素及TSP来源进行了定性识别和定量解析.

1 材料与方法

1.1 样品采集

在2005-09-18~2006-09-13期间,在北郊的昌平区、城区西二环和南郊的房山区的3个点位采集总悬浮颗粒物(TSP)样品;采用石英纤维滤膜和大流量采样器每隔5d采集1个24h TSP样品,时间跨度为1a.3个点位大体处于从北向南的一条弧线.北郊点位距离城区约40km,南郊点位距离城区约30km.按计划每个点位应采集61个样品,实际上在北郊、城区、南郊3点位分别有效回收了61、56、49个样品.按照有关技术规范用称重法测定大气颗粒物(TSP)质量浓度.

1.2 无机元素分析

大气颗粒物样品中浓度较高的7个元素(Al、Ca、Mg、Na、K、Fe、S)用美国TJA公司的ICP-AES IRIS仪器测试,其他22个元素(V、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Sn、Sb、Ba、Ce、Pr、Nd、Dy、Ho、Er、Pb、Bi、Th、U)用美国Agilent公司的ICP-MS 7500a仪器测试.样品消解过程中所用硝酸和双氧水试剂均为优级纯.石英滤膜的空白值同大气颗粒物样品中铅浓度相比,一般处于0.06%~1%的水平,最高不超过5%.扣除滤膜空白后计算样品中铅含量.测试样品时,选择了GBW07403(GSS-3)和GBW07404(GSS-4)土壤标准物质作为监控样,对实验流程及仪器测定过程进行监控.同时,在测定过程中采取每10个样品就回测标准溶液的方法来监控仪器的稳定性,用内标在线加入法校正基体影响和仪器漂移.

1.3 因子分析法

因子分析法是常见的定性识别大气颗粒物主要污染源类型的多元统计分析方法.此方法把大气颗粒物样品中各元素浓度值看作各类排放源贡献的线性组合.用化学分析方法测量的元素虽然较多,但相互独立,真正起作用的因子不多.因子分析就是在许多原始变量中,找出能反映它们内在联系和起主导作用、相互独立、数目较少的新因子(又称主因子).从大气颗粒物样品无机元素等化学成分浓度值变量

中,利用因子分析法找到的主因子往往就是不同种类的污染源或其组合.主因子载荷系数是原变量与主因子之间的相关系数,此数值反映了主因子与原变量之间的相关性.主因子载荷系数矩阵可提供主要污染源类型的信息.

因子分析中的计算采用Statistica软件.绝对主因子分析法定量计算结果在Quattro Pro(Windows Version 5.0)上完成.其原理及计算步骤见文献[4~7].

2 结果与讨论

2.1 三站点 Pb 浓度空间分布特征

北京市自1997年在城八区实现了车用汽油无铅化以来,大大减少了Pb的交通排放源,大气铅浓度有所下降,不过仍然处于较高水平.北郊、城区、南郊3个站点TSP样品中Pb质量浓度的年平均值依次为102、142和179 ng·m⁻³(见表1),采样期间3站点月均值见图1.表1和图1的数据表明,3个站点TSP样品中Pb浓度的年平均值、月均值均有明显区别.

从图1可看出,从北郊到城区,到南郊的大气Pb浓度有一个逐步升高的趋势,北低南高是基本特点.以3站点相同采样时间TSP样品中Pb浓度月均值为变量,计算了3站点间相关系数.北郊和城区采样点Pb浓度的相关系数为0.8391,北郊和南郊采样点间相关系数为0.7400,城区和南郊采样点间相关系数为0.7355.这表明3站点可能有相同的Pb排放来源.所有TSP样品中,Pb浓度最高值出现在2005-10-06南郊站点,高达770 ng·m⁻³.天气气象资料数据表明,这天大部份时间是近地面西南风主导的天气情况.3站点Pb浓度存在明显的相关性及北低南高的空间分布特征提示可能存在从南向北的污染传输过程.

2.2 铅来源定性识别

利用Statistica数理统计分析软件对由Pb等无机元素浓度、TSP构成的数据矩阵进行了首轮因子分析.参加计算的是在3站点采集的166个有效样品,变量数为30,包括29个无机元素和TSP浓度.当主因子数取6时,其特征值分别为14.38、6.508、2.134、1.869、1.417、1.193.6个主因子方差贡献率达91.7%.当主因子数增加到7时,主因子7特征值<1,即小于1个原始变量的方差贡献,故舍去.因此主因子数取6.经主因子分析得到的方差最大旋转主因子载荷系数见表2.表示全部主因子对元素

表 1 TSP 样品中元素测定值均值及富集因子¹⁾

Table 1 Average of elements concentration and enrichment factor based on 166 TSP samples

| 元素 | 测量平均值/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ | | | 富集因子 EF 值 | | |
|----|--|--------|--------|-----------|-------|-------|
| | 北郊 | 城区 | 南郊 | 北郊 | 城区 | 南郊 |
| Na | 1 068 | 1 571 | 1 520 | 1.4 | 1.4 | 1.3 |
| Mg | 2 061 | 3 286 | 3 349 | 3.2 | 3.6 | 3.5 |
| Al | 2 784 | 3 768 | 3 873 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| S | 4 533 | 6 072 | 5 711 | 645 | 572 | 522 |
| K | 1 611 | 2 157 | 2 074 | 2.1 | 1.9 | 1.8 |
| Ca | 7 365 | 17 180 | 17 970 | 7.1 | 11.4 | 11.5 |
| Fe | 4 137 | 6 244 | 5 888 | 2.6 | 2.8 | 2.6 |
| V | 7.29 | 10.6 | 11.4 | 1.7 | 1.8 | 1.8 |
| Mn | 132 | 185 | 204 | 4.7 | 4.5 | 4.8 |
| Ni | 6.61 | 10.5 | 12.6 | 3.0 | 3.4 | 4.3 |
| Cu | 153 | 176 | 144 | 115 | 83 | 62 |
| Zn | 246 | 449 | 546 | 120 | 156 | 179 |
| As | 15.8 | 22.7 | 26.3 | 305 | 321 | 357 |
| Se | 4.72 | 6.14 | 8.03 | 3 427 | 2 998 | 3 759 |
| Sr | 28.7 | 61.6 | 58.1 | 2.5 | 3.5 | 3.3 |
| Cd | 2.74 | 5.09 | 6.56 | 482 | 634 | 791 |
| Sn | 4.83 | 8.65 | 11.8 | 89 | 107 | 142 |
| Sb | 2.03 | 3.71 | 4.72 | 442 | 468 | 568 |
| Ba | 73.2 | 128 | 107 | 6.1 | 7.2 | 5.9 |
| Ce | 7.68 | 10.2 | 11.1 | 3.8 | 3.8 | 4.1 |
| Pr | 0.867 | 1.06 | 1.13 | 3.1 | 2.8 | 2.9 |
| Nd | 0.867 | 1.06 | 1.13 | 3.4 | 3.0 | 3.1 |
| Dy | 3.23 | 3.93 | 4.07 | 3.8 | 3.7 | 3.5 |
| Ho | 0.386 | 0.504 | 0.502 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| Er | 0.066 | 0.090 | 0.090 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| Pb | 102 | 142 | 179 | 280 | 267 | 325 |
| Bi | 1.48 | 2.21 | 2.34 | 269 | 275 | 270 |
| Th | 1.04 | 1.32 | 1.33 | 4.2 | 3.9 | 3.9 |
| U | 0.223 | 0.361 | 0.326 | 4.1 | 4.8 | 4.2 |

1) 样品数为 166 个

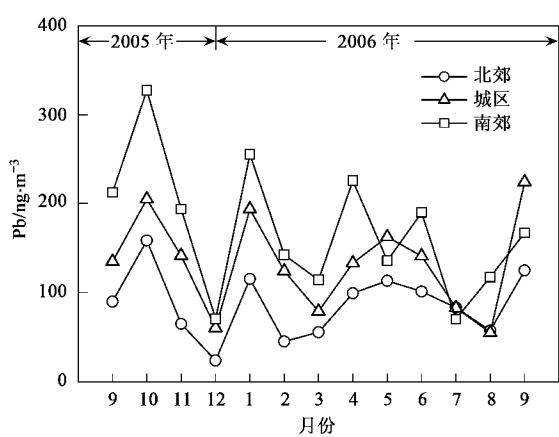


图 1 北京 3 站点 TSP 样品中 Pb 浓度月均值比较

Fig.1 Comparison between average of Pb concentration based on one month data in TSP sample collected from three sites in Beijing

变量总方差所作贡献的共同度及载荷系数的标准偏差也列入表 2. 共同度表示各主因子载荷系数平方

之和, 它等于元素测定值与计算值(各污染源对相关元素贡献之和)相关系数的平方(R^2). 在计算结果与测定结果比值约为 1 的条件下, 此数值越接近于 1, 表示拟合结果越好. 如果主因子载荷系数小于 2 倍共同度的标准偏差, 则表明此主因子对相关元素无贡献^[5], 这类数值在表内用括号表示.

从表 2 可看出, 主因子 1 与土壤扬尘相关. 地壳元素 Al、Mg、Fe 载荷系数分别为 0.9708、0.8741、0.9378. 其他载荷系数较高的元素还有 V、Mn、Ni、Sr、Ba, 镧系元素 Ce、Pr、Nd、Dy、Ho、Er, 钕系元素 Th 和 U. 选取 Al 作为参考元素, 计算颗粒物中各元素的富集因子(见表 1), 地壳元素浓度选自文献[20]. 从表 1 可见, 上述元素的富集因子都低于 10. 因此可以初步判断这些元素主要是自然源贡献, 即主要来自地面土壤风沙.

主因子 2 与工业源有关, 其特征元素 Zn、As、Se、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi 在此主因子上都有较高的载荷, 分

表 2 166 个样品数据矩阵方差最大旋转主因子载荷系数
Table 2 Varimax rotated loadings for the '166 sample/6 component' PCA solution

| 元素 | 主因子 1 土壤扬尘 | 主因子 2 有色冶金工业 | 主因子 3 富钾因子 | 主因子 4 建筑尘 | 主因子 5 燃煤 | 主因子 6 燃油 | 共同度 | 标准偏差 |
|---------|---------------|-----------------|---------------|--------------|-------------|-------------|---------|---------|
| Na | 0.427 8 | 0.260 1 | 0.190 7 | 0.663 3 | (0.010 2) | 0.126 8 | 0.743 1 | 0.040 1 |
| Mg | 0.874 1 | 0.155 9 | 0.084 7 | 0.352 3 | 0.104 6 | 0.049 3 | 0.933 0 | 0.020 5 |
| Al | 0.970 8 | 0.059 4 | 0.136 0 | 0.097 1 | (-0.001 9) | (0.015 3) | 0.974 2 | 0.012 7 |
| S | (0.009 0) | 0.474 6 | 0.143 6 | 0.058 1 | 0.768 2 | 0.229 6 | 0.892 2 | 0.026 0 |
| K | 0.339 1 | 0.229 9 | 0.783 1 | -0.142 7 | 0.359 9 | -0.044 9 | 0.933 0 | 0.020 5 |
| Ca | 0.601 0 | 0.195 7 | (-0.027 7) | 0.634 4 | 0.116 7 | (0.013 7) | 0.816 5 | 0.033 9 |
| Fe | 0.937 8 | 0.133 8 | 0.062 3 | 0.236 7 | 0.104 6 | 0.046 3 | 0.970 4 | 0.013 6 |
| V | 0.930 5 | 0.150 1 | 0.082 5 | 0.261 9 | 0.096 3 | 0.027 6 | 0.973 9 | 0.012 8 |
| Mn | 0.896 5 | 0.218 5 | 0.061 3 | 0.279 5 | 0.054 7 | 0.068 5 | 0.940 9 | 0.019 2 |
| Ni | 0.685 2 | 0.305 3 | (0.042 0) | 0.500 4 | 0.103 5 | 0.120 3 | 0.840 1 | 0.031 6 |
| Cu | (0.025 4) | 0.319 0 | 0.108 5 | (0.052 2) | 0.151 3 | 0.860 5 | 0.880 3 | 0.027 4 |
| Zn | 0.180 0 | 0.873 3 | (0.039 8) | 0.185 5 | 0.267 4 | (0.033 4) | 0.903 7 | 0.024 5 |
| As | 0.189 5 | 0.858 5 | 0.097 9 | (-0.001 7) | (0.049 2) | (0.009 2) | 0.785 1 | 0.036 7 |
| Se | 0.166 6 | 0.720 7 | 0.122 1 | 0.166 3 | 0.560 9 | 0.063 6 | 0.908 4 | 0.023 9 |
| Sr | 0.622 9 | 0.243 3 | 0.541 4 | 0.450 3 | (0.033 4) | 0.057 3 | 0.947 6 | 0.018 1 |
| Cd | 0.069 9 | 0.909 9 | (0.033 2) | (0.028 2) | -0.185 2 | (0.042 0) | 0.870 7 | 0.028 4 |
| Sn | (-0.020 2) | 0.942 6 | (-0.033 2) | 0.043 2 | (-0.040 5) | 0.189 0 | 0.929 2 | 0.021 0 |
| Sb | (-0.049 6) | 0.627 6 | (-0.048 5) | 0.164 1 | (0.045 3) | 0.527 6 | 0.706 0 | 0.042 9 |
| Ba | 0.134 0 | 0.136 4 | 0.933 4 | 0.167 1 | -0.041 2 | 0.105 4 | 0.948 6 | 0.017 9 |
| Ce | 0.978 7 | 0.045 2 | 0.070 5 | 0.113 4 | 0.025 0 | (-0.019 1) | 0.978 7 | 0.011 5 |
| Pr | 0.991 0 | 0.012 7 | 0.071 3 | 0.047 2 | (-0.001 9) | (-0.015 5) | 0.989 8 | 0.008 0 |
| Nd | 0.991 2 | 0.012 0 | 0.075 9 | 0.047 2 | (-0.005 1) | (-0.006 1) | 0.990 6 | 0.007 7 |
| Dy | 0.992 7 | 0.026 4 | 0.084 9 | 0.032 4 | (0.006 8) | (-0.005 0) | 0.994 5 | 0.005 9 |
| Ho | 0.992 5 | 0.018 3 | 0.085 5 | 0.035 5 | -0.018 5 | -0.014 9 | 0.994 5 | 0.005 9 |
| Er | 0.991 3 | 0.022 1 | 0.083 5 | 0.050 0 | -0.019 4 | -0.016 0 | 0.993 4 | 0.006 4 |
| Pb | 0.127 2 | 0.920 9 | 0.191 6 | 0.118 1 | 0.205 8 | 0.086 9 | 0.964 7 | 0.014 8 |
| Bi | 0.082 8 | 0.830 4 | 0.290 2 | 0.122 9 | 0.336 3 | 0.107 8 | 0.920 6 | 0.022 3 |
| Th | 0.988 9 | (0.007 2) | 0.088 7 | -0.054 7 | (-0.008 9) | -0.021 3 | 0.989 4 | 0.008 1 |
| U | 0.874 6 | 0.172 8 | 0.174 9 | 0.160 4 | (-0.000 3) | (-0.005 2) | 0.851 2 | 0.030 5 |
| TSP | 0.920 4 | 0.186 1 | 0.130 6 | 0.104 3 | 0.172 3 | 0.009 9 | 0.939 5 | 0.019 4 |
| 方差贡献 | 14.38 | 6.508 | 2.134 | 1.869 | 1.417 | 1.193 | | |
| 方差贡献率/% | 47.94 | 21.69 | 7.11 | 6.23 | 4.72 | 3.98 | | |

别为 0.873 3、0.858 5、0.720 7、0.909 9、0.942 6、0.627 6、0.920 9、0.830 4。这些元素的富集因子均明显大于 10,由此判断是人为影响,和铅锌冶炼等工业过程有关。

主因子 3 中元素载荷系数最大的元素是 K 和 Ba, 分别为 0.783 1 和 0.933 4。K、Ba 是鞭炮、烟花的标识性元素。采样时间和元素浓度数据表明, 2006-01-28(农历春节除夕)在城区采集的 TSP 样品中 K 和 Ba 元素浓度分别为 $15\ 076\ \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1\ 576\ \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 远远高于平均值(见表 1)。春节期间鞭炮、烟花燃放是其主要来源。

主因子 4 与建筑扬尘有关, 其特征元素 Ca 在主因子上载荷系数为 0.634 4。

主因子 5 与燃煤有密切联系, 这表现在 S、Se 在此主因子上有较高的载荷系数(分别为 0.768 2 和

0.560 9)。S 和 Se 是燃煤排放的标识元素, Se 主要标识燃煤过程的一次排放, 即直接颗粒物排放; S 主要标识燃煤源的二次排放, 即气态二氧化硫大气中转化生产硫酸盐的贡献。两元素 S、Se 富集因子也远远大于 10, 暗示受人为排放影响显著, 因此确定该源是燃煤源。

主因子 6 中元素在主因子上载荷系数最大的元素是 Cu, 其值为 0.860 5, 元素 Sb 的载荷也有 0.527 6。其富集因子也大于 10。此主因子可能代表燃油源。

上述计算结果没有明确检出机动车尾气等来源, 可能的原因有以下几个方面。大气颗粒物的组成除了无机多元素以外, 还包含碳质组分(OC、EC)和离子物种(如硝酸盐和铵盐等), 这在本研究的分析数据中没有得到体现。因子分析的基础是相关性的

分析,如果2种排放源贡献量同步变化,高度相关,则因子分析不能分辨,会把它们认同为一种来源.所以对于本研究识别的6种排放源,名称只能反映它最主要的特征.这6种排放源也可能包含其它次要的来源,不同排放源之间也可能有交叉与混合,实际上是由6组排放源.

考察全部166个TSP样品在主因子3的得分(scores)结果表明(见图2),1a采样期间仅在2006-

01-28(农历春节除夕)北郊和城区2个采样点(同一天计划在南郊采样点的样品缺失)采集的2个TSP样品中,其因子得分远远高于其他164个样品相关值.这2个TSP样品中Pb在此污染源上的比例分别占87.5%和62.4%.此结果表明,春节期间,燃放鞭炮、烟火是Pb的主要来源.考虑到这2个样品的特殊性,将此样品作为“离群值”处理.去掉这2个样品后,对164个TSP样品重新进行了计算.

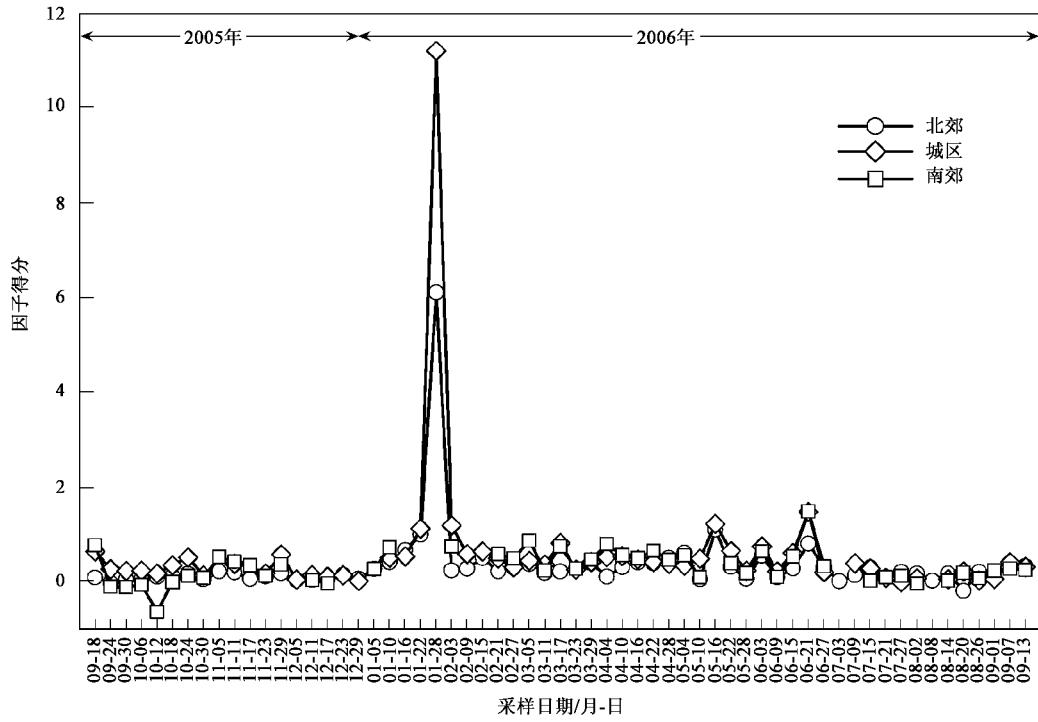


图2 166个TSP样品富钾因子得分比较

Fig.2 Comparison between absolute scores of the K-rich factor for 166 TSP samples

经主因子分析得到的方差最大旋转主因子载荷系数见表3.对比表2、表3可以看出,表2里出现的主因子3(富钾因子)消失,其余主因子均保留,各主因子特征元素的载荷系数没有明显区别.元素K在燃煤源的载荷系数从0.3599提高到0.6673.元素Ba在其他主因子上的载荷系数均明显变大.

用载荷系数的标准偏差除以主因子载荷系数得到的t值可以用来定性判别各标识性元素及TSP主要污染源.表4列出了Pb、S、Ca、K、TSP与各主因子(污染源)相关的t值.t>2则表明,相关主因子(如土壤尘/建筑尘、燃煤、建筑尘、有色冶金工业等)对TSP、Pb等元素含量的贡献有明显的数理统计意义.t值越大,其数理统计意义越显著.

表4结果表明,5个主因子对Pb都有显著贡献,但主要污染源是有色冶金工业和燃煤.TSP的来

源有土壤扬尘、建筑尘、燃煤和有色冶金工业源,主要污染源是土壤扬尘/建筑尘.表4还提供了特征元素S、Al、Ca的主要污染来源,其中有4个t检验数据值<2,表明没有显著贡献,置于括号中.基于表4的数据得出的结论和前期研究的结果是一致的^[8,17~19].

对经方差最大化旋转后的载荷系数进行适当处理,还可得到各主因子中用元素相对浓度表示的化学组成,此数据可用于主因子定性分析结果的验证.对TSP样品无机元素浓度数据矩阵计算的各主因子化学组成见图3.因子分析计算得到的各主因子元素相对浓度均显示出相应的污染源组成特征.值得关注的是主因子1中元素Ca、Mg、Fe、Mn与Al元素比值与典型土壤化学组成不符,Ca、Fe的相对浓度值明显大于元素Al.此数据表明,除了土壤尘,主因

表 3 164 个样品数据矩阵方差最大旋转主因子载荷系数

Table 3 Varimax rotated loadings for the '164 sample/5 component' PCA solution

| 元素 | 主因子 1 土壤扬尘 | 主因子 2 有色冶金工业 | 主因子 3 建筑尘 | 主因子 4 燃煤 | 主因子 5 燃油 | 共同度 | 标准偏差 |
|---------|---------------|-----------------|--------------|-------------|-------------|---------|---------|
| Na | 0.430 0 | 0.258 1 | 0.664 2 | (0.028 4) | 0.113 1 | 0.706 3 | 0.043 0 |
| Mg | 0.860 7 | 0.148 1 | 0.392 2 | 0.110 6 | 0.056 3 | 0.932 0 | 0.020 7 |
| Al | 0.976 1 | 0.060 6 | 0.130 9 | (0.026 1) | (0.013 9) | 0.974 4 | 0.012 7 |
| S | (-0.013 6) | 0.443 4 | 0.136 2 | 0.740 7 | 0.286 3 | 0.846 0 | 0.031 1 |
| K | 0.556 6 | 0.299 3 | -0.145 3 | 0.667 3 | -0.095 9 | 0.875 1 | 0.028 0 |
| Ca | 0.568 1 | 0.183 9 | 0.672 2 | 0.080 5 | (0.027 8) | 0.815 7 | 0.034 0 |
| Fe | 0.925 5 | 0.126 7 | 0.277 9 | 0.119 6 | 0.055 1 | 0.967 2 | 0.014 4 |
| V | 0.919 2 | 0.144 0 | 0.302 7 | 0.110 1 | 0.035 5 | 0.970 8 | 0.013 6 |
| Mn | 0.885 0 | 0.214 0 | 0.312 5 | 0.064 1 | 0.074 7 | 0.936 4 | 0.020 0 |
| Ni | 0.663 6 | 0.296 8 | 0.536 7 | 0.072 7 | 0.135 9 | 0.840 2 | 0.031 7 |
| Cu | 0.034 0 | 0.314 2 | 0.068 8 | 0.151 7 | 0.857 3 | 0.862 6 | 0.029 4 |
| Zn | 0.160 4 | 0.857 3 | 0.217 4 | 0.305 3 | 0.050 5 | 0.903 6 | 0.024 6 |
| As | 0.191 4 | 0.855 7 | (0.027 3) | 0.122 8 | (0.006 3) | 0.784 7 | 0.036 8 |
| Se | 0.144 0 | 0.694 3 | 0.233 1 | 0.588 1 | 0.096 8 | 0.912 4 | 0.023 5 |
| Sr | 0.744 2 | 0.275 5 | 0.530 9 | 0.093 8 | (0.035 5) | 0.921 6 | 0.022 2 |
| Cd | 0.077 4 | 0.919 1 | (0.029 0) | -0.131 5 | (0.029 7) | 0.869 8 | 0.028 6 |
| Sn | (-0.025 4) | 0.942 3 | 0.042 5 | (-0.038 5) | 0.197 2 | 0.930 8 | 0.020 9 |
| Sb | (-0.057 3) | 0.622 6 | 0.148 7 | (0.006 6) | 0.539 8 | 0.704 5 | 0.043 1 |
| Ba | 0.682 8 | 0.434 4 | 0.449 1 | 0.060 5 | 0.144 0 | 0.881 0 | 0.027 4 |
| Ce | 0.974 1 | 0.043 4 | 0.151 1 | 0.050 9 | (-0.016 2) | 0.976 5 | 0.012 2 |
| Pr | 0.990 1 | (0.012 6) | 0.080 9 | 0.031 7 | (-0.015 4) | 0.988 2 | 0.008 6 |
| Nd | 0.990 8 | (0.012 1) | 0.080 6 | 0.028 8 | (-0.006 6) | 0.989 2 | 0.008 2 |
| Dy | 0.993 3 | 0.026 0 | 0.066 6 | 0.048 5 | (-0.006 3) | 0.994 1 | 0.006 1 |
| Ho | 0.994 2 | 0.019 1 | 0.068 0 | 0.024 3 | -0.018 2 | 0.994 4 | 0.005 9 |
| Er | 0.992 5 | 0.022 7 | 0.082 0 | 0.021 5 | -0.019 0 | 0.993 0 | 0.006 6 |
| Pb | 0.134 2 | 0.923 8 | 0.148 3 | 0.244 9 | 0.098 9 | 0.963 2 | 0.015 2 |
| Bi | 0.097 1 | 0.842 0 | 0.167 1 | 0.391 1 | 0.123 6 | 0.914 6 | 0.023 2 |
| Th | 0.993 1 | (0.008 7) | -0.019 3 | 0.038 3 | -0.023 6 | 0.988 8 | 0.008 4 |
| U | 0.881 5 | 0.173 3 | 0.195 7 | 0.067 6 | (-0.017 0) | 0.850 2 | 0.030 7 |
| TSP | 0.915 6 | 0.177 5 | 0.151 7 | 0.220 7 | (0.015 5) | 0.941 7 | 0.019 2 |
| 方差贡献 | 15.05 | 6.644 | 2.437 | 1.834 | 1.264 | | |
| 方差贡献率/% | 50.17 | 22.15 | 8.12 | 6.11 | 4.21 | | |

表 4 TSP 及各标识性元素主要来源 *t* 值检验Table 4 The *t*-test of main sources for TSP and prominent tracer elements

| 元素 | 土壤扬尘 | 有色冶金工业源 | 建筑尘 | 燃煤 | 燃油 |
|-----|----------|---------|-------|-------|--------|
| Pb | 8.83 | 60.78 | 9.76 | 16.11 | 6.51 |
| S | (-0.44) | 14.26 | 4.38 | 23.82 | 9.21 |
| Al | 76.86 | 4.77 | 10.31 | 2.06 | (1.09) |
| Ca | 16.71 | 5.41 | 19.77 | 2.37 | (0.82) |
| TSP | 47.68 | 9.24 | 7.90 | 11.49 | (0.81) |

子 1 中部分 Ca、Mg、Fe、Mn 元素还可能来源于其他源. 考虑到 Ca 和 Mg 是建筑尘的标识性元素, Fe 和 Mn 是钢铁尘的标识性元素, 因此可以推断, 主因子 1 是土壤扬尘、建筑尘和钢铁尘的混合源.

在有色冶金工业源、燃煤源和燃油源中, S 的相对浓度都较高, 显示出应有的特征.

2.3 铅来源定量解析

在定性识别 Pb 等元素及 TSP 来源的基础上, 对因子载荷矩阵经方差最大化旋转后的载荷系数及因子得分进行适当处理, 可得到每个 TSP 样品中主要污染源对 Pb 等元素和 TSP 的分担率, 以及每个 TSP 样品中各元素和 TSP 的计算值. 表 5 列出的是基于 164 个 TSP 样品的平均值.

表 5 结果表明, 有色冶金工业源对 Pb 的分担率达 55.6%, 占主要地位. 其次是燃煤, 占 16.9%; 建筑尘占 11.8%; 土壤扬尘混合源分担率占 10.2%. 土壤扬尘、建筑尘对 TSP 的分担率达 72.3%.

大气 Pb 及 TSP 来源定量解析结果的准确性可以通过比较因子分析中所选取变量的解析值和实测值之间的符合性来进行评估. 比值越接近 1, 解析结果越好.

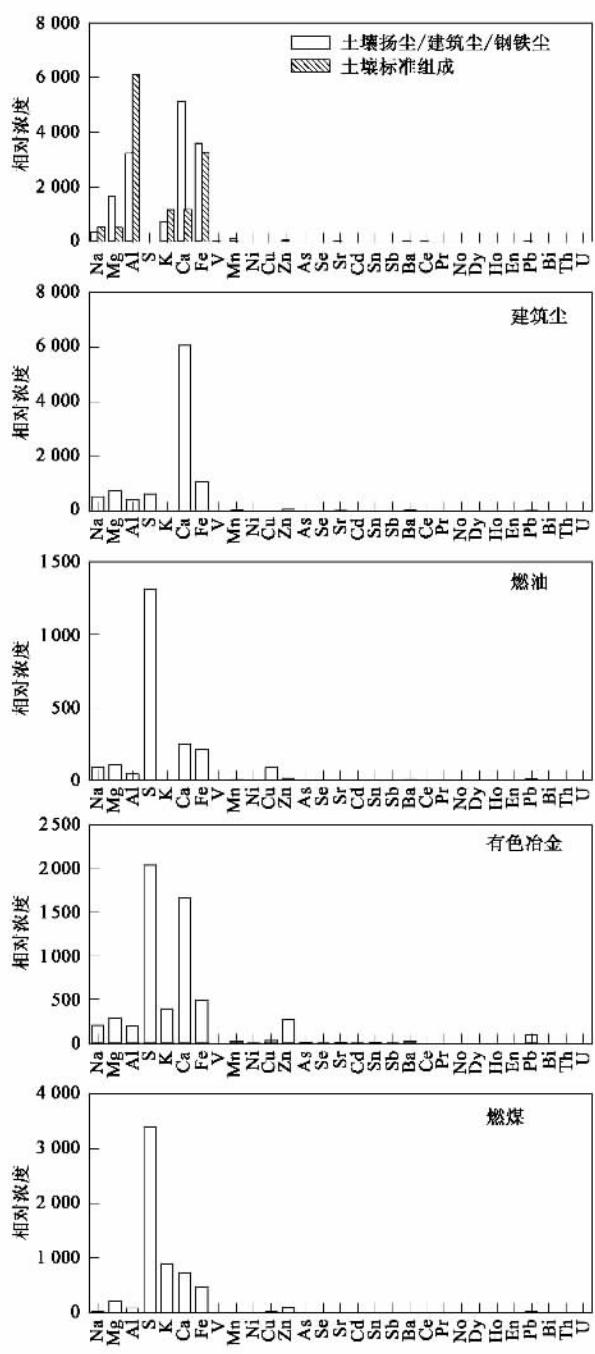


图3 各污染源化学组成(元素相对浓度)

Fig.3 Source profiles (in relative concentration units) of five sources

从表5可看出,30个变量解析值和实测值比值的平均值为1.009,标准偏差为0.110。包括Pb等元素以及TSP,56%的变量解析值与实测值平均值间相对误差 $<\pm 5\%$,70%的变量解析值与实测值平均值间相对误差 $<\pm 10\%$ 。只有Sb一个元素解析值与实测值平均值间相对误差 $>20\%$ 。其中本研究重点关注的3站点2005年9月~2006年9月全年164个TSP样品中Pb浓度实测值平均值为136.4

$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,解析值平均值为137.7 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,解析值和实测值比值为1.010。

表5列出的各主要污染源对Pb等无机元素分担率可以进一步验证污染源的定性识别。从中可看到,地壳元素Al、Mg、Fe,镧系元素Ce、Pr、Nd、Dy、Ho、Er,锕系元素Th和U,以及元素Ca、Mg、Fe、Mn在主因子1(土壤扬尘/建筑尘/钢铁尘)上都有较高分担率。富集因子较高,已显示出人为影响来源的元素,如Pb、Bi、S、Zn、Cd、Sn、As,在主因子2(有色冶金工业源)都有较高分担率。Ca在主因子3(建筑尘)上的有较高分担率。主因子4(燃煤)上的Se,主因子5(燃油)上的Cu、Sb等元素由于含量低,在图3(各污染源化学组成)上看不到,但在表5中都有清楚的显示。表5的数据和结论和前期研究的结果是一致的^[8,17~19]。

图4是164个TSP样品中Pb浓度实测值和计算值比较,两者相关系数为0.9814。其中对角线表示实测值与计算值完全吻合的理想状态。各数据点越接近此条线,表明拟合效果越好,由此可帮助判断污染源解析结果的可靠性。图4结果表明,Pb浓度实测值和计算值有明显的一致性。此结果进一步证实,绝对主因子分析法较好地解析了北京大气颗粒物中Pb等元素和TSP的主要来源。

图5显示的是3个站点每个TSP样品中Pb不同来源分担率的定量信息。从总的的趋势来看,有色冶金工业是Pb的主要来源。如2005-10-06、2006-04-16在南郊点位采集的样品,但对于某些样品,主要污染源有变化。如2006-05-16在北郊点位采集的样品,土壤扬尘混合源是其主要来源;2006-07-09在城区点位采集的样品,燃煤是Pb的主要来源;2005-10-30在城区点位采集的样品,建筑尘是Pb的主要来源。

采用绝对主因子分析法,通过计算可以得到每一个TSP样品各主要污染源对Pb的分担率,在比较分担率大小基础上可确定Pb的首位污染源。不同的样品可能有不同的首位污染源。对164个TSP样品中Pb的首位污染源进行统计,就可以得到有用的信息。全部样品根据Pb浓度高低分为3组。表6统计结果表明,首位污染源比例与Pb浓度值有关。在 $>100 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的样品组中,有色冶金工业为首位污染源的比例远远高于其他组,达89.4%。即94个TSP样品中,有84个样品首位污染源是有色冶金工业源。随着Pb浓度的降低,有色冶金工业为首位污染源的比例明显下降。土壤扬尘、建筑尘、燃油源相关数值上升,而燃煤源为首位污染源的TSP样品在50~100 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的样品组中占有较高比例。土壤扬尘

表5 各主要污染源对TSP及Pb等无机元素分担率解析结果

Table 5 Contributions from the various sources to TSP and the atmospheric concentration of the elements

| 元素 | 分担率/% | | | | | | 浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ | | |
|-----|-------|---------|-------|-------|------|-------|-----------------------------------|---------|-----------|
| | 土壤扬尘 | 有色冶金工业源 | 建筑尘 | 燃煤 | 燃油 | 合计 | 计算值 | 测定值 | 计算值与测定值比值 |
| Na | 24.9 | 11.8 | 40.3 | 1.5 | 5.6 | 84.1 | 1 145 | 1 363 | 0.840 |
| Mg | 57.3 | 7.8 | 27.4 | 6.7 | 3.2 | 102.3 | 2 930 | 2 864 | 1.023 |
| Al | 92.8 | 4.6 | 13.0 | 2.2 | 1.1 | 113.7 | 3 907 | 3 436 | 1.137 |
| S | -1.2 | 29.7 | 12.1 | 56.7 | 20.7 | 118.0 | 6 309 | 5 346 | 1.180 |
| K | 40.0 | 17.0 | -10.9 | 43.3 | -5.9 | 83.5 | 1 518 | 1 818 | 0.835 |
| Ca | 36.2 | 9.3 | 45.0 | 4.6 | 1.5 | 96.7 | 13 450 | 13 920 | 0.966 |
| Fe | 65.7 | 7.1 | 20.7 | 7.7 | 3.3 | 104.6 | 5 644 | 5 396 | 1.046 |
| V | 70.3 | 8.7 | 24.3 | 7.6 | 2.3 | 113.2 | 10.9 | 9.65 | 1.130 |
| Mn | 61.0 | 11.7 | 22.6 | 4.0 | 4.4 | 103.6 | 178 | 172 | 1.035 |
| Ni | 39.1 | 13.8 | 33.1 | 3.9 | 6.8 | 96.8 | 9.43 | 9.75 | 0.967 |
| Cu | 2.3 | 16.5 | 4.8 | 9.1 | 48.7 | 81.4 | 128 | 157 | 0.815 |
| Zn | 12.4 | 52.3 | 17.6 | 21.3 | 3.3 | 106.8 | 432 | 404 | 1.069 |
| As | 15.8 | 55.8 | 2.4 | 9.2 | 0.4 | 83.5 | 17.7 | 21.2 | 0.835 |
| Se | 9.4 | 35.9 | 16.0 | 34.8 | 5.4 | 101.5 | 6.26 | 6.16 | 1.016 |
| Sr | 47.4 | 13.9 | 35.5 | 5.4 | 1.9 | 104.1 | 49.0 | 47.1 | 1.040 |
| Cd | 9.6 | 90.1 | 3.8 | -14.7 | 3.1 | 91.9 | 4.28 | 4.66 | 0.918 |
| Sn | -3.0 | 88.6 | 5.3 | -4.1 | 20.0 | 106.8 | 8.74 | 8.19 | 1.067 |
| Sb | -7.3 | 62.8 | 19.9 | 0.8 | 58.8 | 134.9 | 4.58 | 3.40 | 1.347 |
| Ba | 42.4 | 21.3 | 29.3 | 3.4 | 7.6 | 104.1 | 91.1 | 87.6 | 1.040 |
| Ce | 83.1 | 2.9 | 13.5 | 3.9 | -1.2 | 102.3 | 9.82 | 9.60 | 1.023 |
| Pr | 92.6 | 0.9 | 7.9 | 2.7 | -1.2 | 102.9 | 1.05 | 1.02 | 1.029 |
| Nd | 93.5 | 0.9 | 8.0 | 2.5 | -0.5 | 104.3 | 3.90 | 3.74 | 1.043 |
| Dy | 89.5 | 1.9 | 6.3 | 4.0 | -0.5 | 101.1 | 0.468 | 0.463 | 1.011 |
| Ho | 91.3 | 1.4 | 6.5 | 2.0 | -1.4 | 99.8 | 0.0812 | 0.0814 | 0.998 |
| Er | 88.8 | 1.6 | 7.7 | 1.7 | -1.4 | 98.4 | 0.226 | 0.230 | 0.983 |
| Pb | 10.2 | 55.6 | 11.8 | 16.9 | 6.4 | 101.0 | 137.7 | 136.4 | 1.010 |
| Bi | 7.0 | 48.1 | 12.6 | 25.5 | 7.6 | 100.8 | 1.96 | 1.95 | 1.005 |
| Th | 100.9 | 0.7 | -2.1 | 3.5 | -2.0 | 101.0 | 1.24 | 1.22 | 1.016 |
| U | 60.5 | 9.4 | 14.1 | 4.2 | -1.0 | 87.2 | 0.260 | 0.299 | 0.870 |
| TSP | 61.6 | 9.5 | 10.7 | 13.4 | 0.9 | 96.1 | 312 700 | 325 400 | 0.961 |
| | | | | | | | 平均值 | | 1.009 |
| | | | | | | | 标准偏差 | | 0.110 |

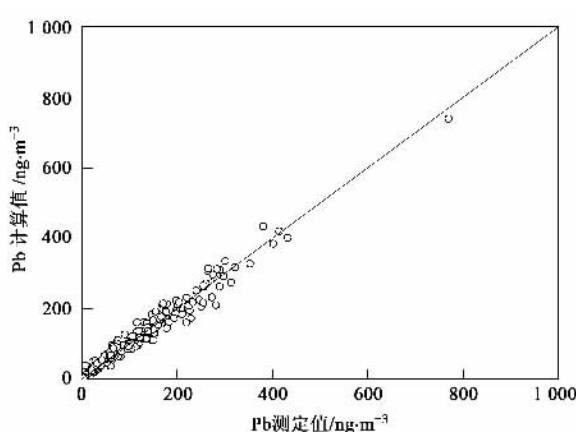


图4 TSP样品中Pb元素浓度测定值与计算值的比较

Fig.4 Comparison of experimental and calculation Pb concentration in 164 TSP samples

混合源和建筑尘为首位污染源的TSP样品在Pb浓度<50 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的样品组中占有较高比例。

图6是3站点164个TSP样品Pb浓度(年均值)实测值、计算值与5种主要来源Pb分量贡献值比较。图6的解析数据表明,3站点在土壤扬尘、建筑尘、燃煤、燃油等来源差别并不大,但在有色冶金工业源上有明显区别。南郊、城区和北郊3站点源于有色冶金工业的Pb浓度分别为113、77.0和44.2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。从南到北,有色冶金工业源对Pb浓度的贡献值逐步降低。由此可判断,3站点TSP样品中Pb浓度实测值的差别,可主要归因于有色冶金工业源的贡献。有色冶金工业源Pb浓度南高北低的空间分布特征反映出从南向北的铅污染传输过程。这提示有色冶金工业来源的主要方位在北京的南边,这和

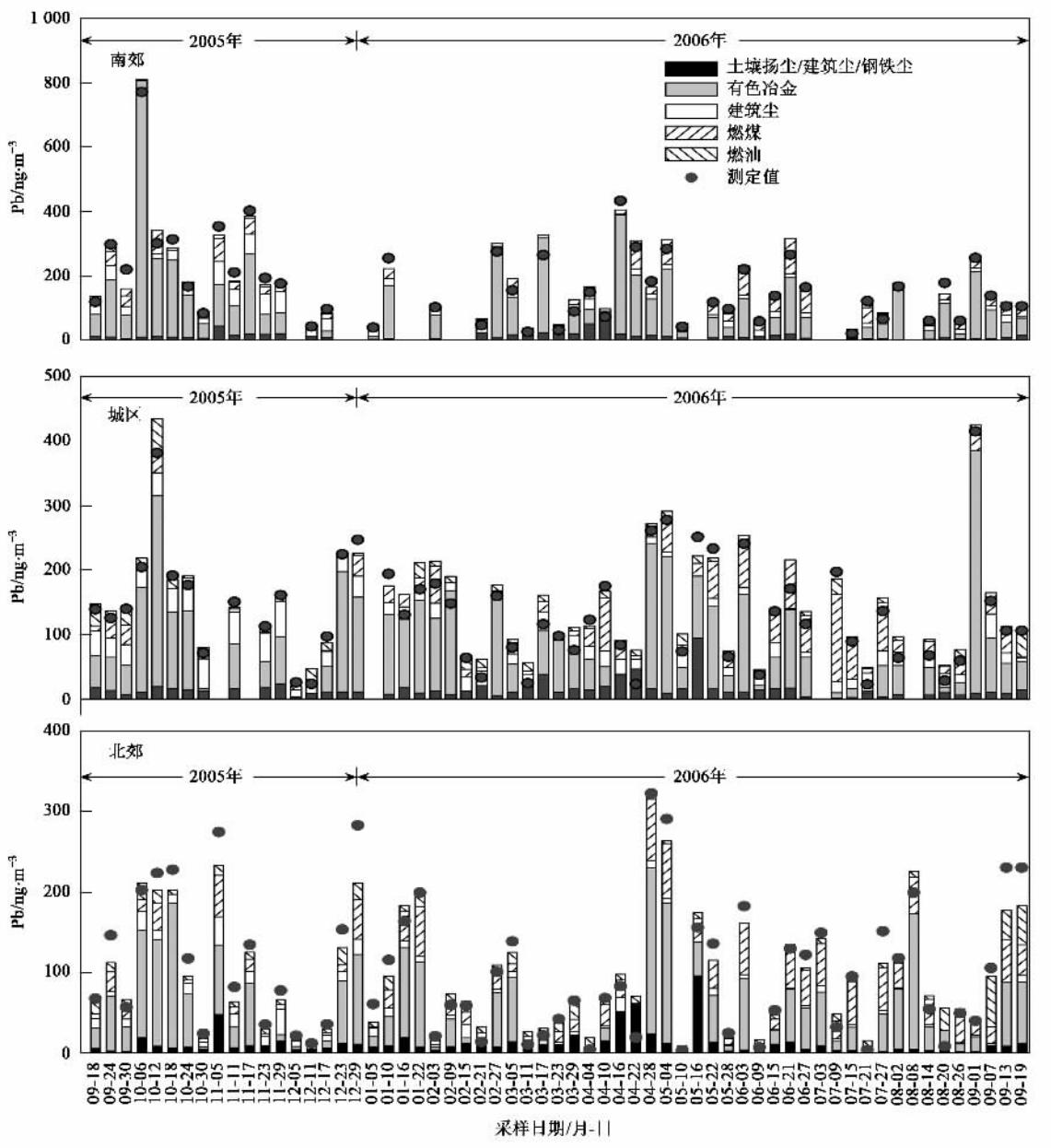


图 5 TSP 样品中 Pb 浓度各来源解析值及计算值与测定值比较

Fig. 5 Contributions of five sources to Pb in 164 TSP samples and comparison between calculation and experimental concentration

表 6 全部 TSP 样品中首位污染源比例统计

Table 6 Proportion of primary source contributed to Pb in three groups of TSP samples based on Pb concentration

| $Pb/\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ | 样品个数 | 大气 Pb 污染首位污染源比例/% | | | | | 合计 |
|------------------------------------|------|-------------------|--------|------|------|------|-----|
| | | 土壤扬尘 | 有色冶金工业 | 建筑尘 | 燃煤 | 燃油 | |
| > 100 | 94 | 2.1 | 89.4 | 1.1 | 6.4 | 1.1 | 100 |
| 50 ~ 100 | 35 | 8.6 | 54.3 | 17.1 | 17.1 | 2.9 | 100 |
| < 50 | 35 | 20.0 | 8.6 | 40.0 | 8.6 | 22.9 | 100 |

该地区铅蓄电池产业的布局和发展有关。1998 年以后我国铅产量迅猛增长，铅蓄电池等铅产品大量出口。2002 年中国超过美国成为精炼铅产量世界第一的国家，现在中国精炼铅出口量占世界第一位^[21]。

3 结论

(1) 以北京市北郊、城区和南郊 3 个采样点的 TSP 样品中元素分析数据为基础，应用绝对主因子

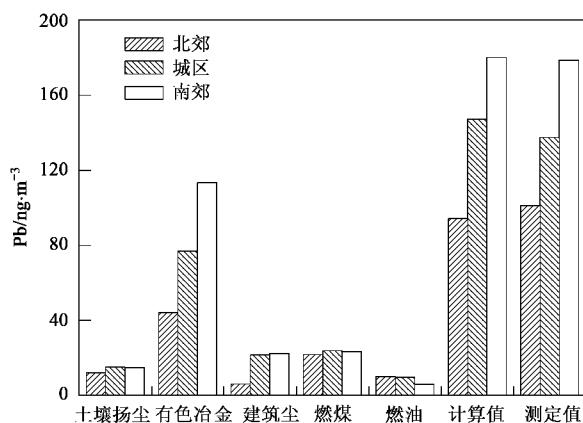


图 6 北京 3 站点 TSP 样品中 Pb 浓度测定值、计算值与各来源解析值年均值比较

Fig. 6 Comparison of three sites in contribution of five sources to Pb and between experimental and calculation concentration of average values for one year period

分析法定性识别和定量解析了北京市大气颗粒物中铅污染的来源. 主要来源是有色冶金工业, 其分担率为 55.6%; 其他来源有: 燃煤占 16.9%, 建筑尘占 11.8%、土壤扬尘/建筑尘/钢铁尘混合源占 10.2%. 春节期间, 燃放鞭炮、烟火是 Pb 的主要来源. 土壤扬尘和建筑尘对 TSP 的分担率达 72.3%.

(2)从空间分布看, 铅的主要来源均有区域性的特征. 燃煤、建筑尘、土壤扬尘混合源、燃油排放的铅分布比较均衡, 在 3 个点位的浓度大体持平; 而有色冶金工业来源的铅有明显的点位差异, 具有南高北低的趋势. 这提示有色冶金工业来源的主要方位在北京的南边. 进一步的信息有待更大范围的区域性监测和研究来获得.

(3)北京市大气铅浓度尚有可观的下降空间. 环境管理措施和有关铅排放削减的主要对象应该是北京市南边有色冶金工业排放, 特别是涉及铅锌冶炼的原料运输和储存, 冶炼和熔炼过程, 终端产品加工等行业和部门. 对燃烧原料煤中铅含量的调研、监测、控制和环境管理也是值得注意的问题.

参考文献:

- [1] Hopke P K, Gladney E S. The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol [J]. Atmospheric Environment, 1976, **10**(8): 1015-1025.
- [2] 张远航, 唐孝炎. 兰州西固地区气溶胶污染源的鉴别[J]. 环境科学学报, 1987, **7**(3): 267-277.
- [3] 胡伟, 魏复盛. 中国 4 城市空气颗粒物元素的因子分析[J]. 中国环境监测, 2003, **19**(3): 39-41.
- [4] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in metropolitan boston [J]. Atmos Environ, 1985, **19**(1): 9-25.
- [5] Maenhaut W, Cafmeyer J. Particle induced X-ray emission analysis and multivariate techniques: an application to the study of the sources of respirable Atmospheric Particles in Gent, Belgium [J]. J Trace and Microprobe Techniques, 1987, **5**(2-3): 135-138.
- [6] Maenhaut W, Cafmeyer J. Long-term atmospheric aerosol study at urban and rural sites in Belgium using multi-elemental analysis by particle-induced X-ray emission spectrometry and short-irradiation instrumental neutron activation analysis [J]. X-Ray Spectrometry, 1998, **27**: 236-246.
- [7] 李玉武, 金永民, 董树屏, 等. 用因子分析法定量解析抚顺大气颗粒物来源[A]. 见: 南开大学环境科学与工程学院, 城市环境空气颗粒物源解析技术国际研讨会论文集[C]. 天津: 南开大学环境科学与工程学院, 2003. 117-132.
- [8] 邹本东, 徐子优, 华蕾, 等. 因子分析法解析北京市大气颗粒物 PM₁₀ 的来源[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(2): 79-85.
- [9] Graney J R, Dvonch J T, Keeler G J. Use of multi-element tracers to source apportion mercury in south Florida aerosols [J]. Atmos Environ, 2004, **38**: 1715-1726.
- [10] Ito K, Xue N, Thurston G. Spatial variation of PM_{2.5} chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City [J]. Atmos Environ, 2004, **38**: 5269-5282.
- [11] Chan T W, Mozurkewich M. Simplified representation of atmospheric aerosol size distributions using absolute principal component analysis [J]. Atmos Chem Phys, 2007, **7**: 875-886.
- [12] Chan T W, Mozurkewich M. Application of absolute principal component analysis to size distribution data: Identification of particle origins [J]. Atmos Chem Phys, 2007, **7**: 887-897.
- [13] Maenhaut W, Fernández-Jiménez M T, Rajta I, et al. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: multi-elemental composition and source apportionment [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 2002, **189**: 243-248.
- [14] GUO H, WANG T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model[J]. Environ Pollut, 2004, **129**: 489-498.
- [15] Lam K S, CHENG L, Kot S C, et al. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. II. Environmental behavior of trace elements during the April 1995 to April 1996 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, **16**(2): 212-221.
- [16] Nyanganyura D, Maenhaut W, Mathuthwa M, et al. The chemical composition of tropospheric aerosols and their contributing sources to a continental background site in northern Zimbabwe from 1994 to 2000 [J]. Atmos Environ, 2007, **41**(12): 2644-2659.
- [17] He K B, Duan F K, Liu X D, et al. Concentration level of fine airborne lead in Beijing, China [J]. Bull Envir Contam Toxicol, 2004, **72**: 233-239.
- [18] Sun Y L, Zhuang G S. Characteristics and sources of lead pollution after phasing out leaded gasoline in Beijing [J]. Atmos Environ, 2005, **39**(1): 9-25.
- [19] 李显芳, 刘咸德, 李冰, 等. 北京大气 PM_{2.5} 中铅的同位素测定和来源研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 401-407.
- [20] Mason B, Moore C B. Principles of geochemistry [M]. (fourth edition). New York: John Wiley & Sons, 1982. 46-48.
- [21] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴(2004 年)[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2004. 17,483.