

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1352-2024

环境空气,颗粒物来源解析 基于手工 监测的受体模型法监测数据处理与检验 技术规范

Ambient air—Source apportionment on particulate matter—Technical specification for monitoring data processing and inspection with receptor models based on manual monitoring

本电子版为正式标准文本,由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-02-18 发布 2024-05-01 实施

生 态 环 境 部 发布

目 次

前	늘	ii
1	适用范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
	监测数据的处理	
	些测粉 壮 的检验	າ -



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》,加强大气污染防治,保护和改善生态环境,保障人体健康,规范基于手工监测的受体模型法环境空气颗粒物来源解析工作,制定本标准。

本标准属于环境空气颗粒物来源解析系列标准之一,规定了基于手工监测并采用受体模型法开展的 环境空气颗粒物来源解析工作中监测数据的处理和检验。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部大气环境司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位:中国环境监测总站、南开大学、陕西省环境监测中心站。

本标准生态环境部 2024年2月18日批准。

本标准自 2024年5月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。



环境空气 颗粒物来源解析 基于手工监测的受体模型法监测数据 处理与检验技术规范

1 适用范围

本标准规定了基于受体模型法的环境空气颗粒物来源解析监测数据的处理和检验等活动的技术要求,包括从污染源样品和环境受体样品获得监测数据至受体模型计算过程。

本标准适用于手工采样-实验室分析-受体模型法开展的环境空气颗粒物来源解析的监测数据处理 和检验工作。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。

HJ 194	环境空气质量手工监测技术规范							
HJ 618	环境空气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的测定 重量法							
HJ 646	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法							
HJ 647	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法							
HJ 656	环境空气颗粒物(PM _{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范							
HJ 657	空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法							
HJ 777	空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法							
НЈ 799	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F-、Cl-、Br-、NO ₂ -、NO ₃ -、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻)							
	的测定 离子色谱法							
HJ 800	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定 离							
	子色谱法							
HJ 829	环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法							
HJ 830	环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法							
НЈ 1351	环境空气 颗粒物来源解析 基于手工监测的受体模型法技术规范							
《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(监测函〔2020〕8号)								

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

污染源化学成分谱 source chemical profile

特定污染源类别排放的相对稳定的颗粒物化学组分信息(g/g),简称源成分谱。源成分谱需包含该类污染源的标识组分。

HJ 1352-2024

3. 2

受体化学组成 ambient receptor chemical composition

环境空气颗粒物样品的化学组分及其浓度或占比。

3. 3

化学质量平衡模型 chemical mass balance model (CMB)

一种"源已知"类受体模型,即模型需要输入源成分谱的数据,通过在源和受体之间建立质量平衡关系来构建线性方程组,利用有效方差最小二乘的迭代计算方法得出各污染源对受体的贡献值。

3.4

正定矩阵因子分解模型 positive matrix factorization model (PMF)

将样本数据的矩阵 X 分解为因子贡献 G 矩阵和因子谱 F 矩阵,对因子谱 F 矩阵进行识别,并定量计算样本的因子贡献的一种多元因子分析类模型。

3.5

污染源标识组分 source chemical tracer

污染源化学成分谱中对该源类有指示作用的一种或多种颗粒物化学成分,又称示踪组分。源标识组分是区别该源类与其他源类的重要标识物,每种污染源有各自的标识组分。

4 监测数据的处理

按照 HJ 194 的要求进行环境空气颗粒物样品的采集,颗粒物质量浓度按照 HJ 618 和 HJ 656 的要求,对采样前、后颗粒物滤膜样品进行称量,计算颗粒物质量浓度。污染源和受体样品的化学组分测定,无机元素的测定方法及结果计算参见 HJ 657、HJ 777、HJ 829 和 HJ 830;阴阳离子的测定方法及结果计算参见 HJ 799 和 HJ 800;多环芳烃的测定方法及结果计算参见 HJ 646 和 HJ 647;碳组分包括有机碳(OC)和元素碳(EC),以及其他有机组分,如左旋葡聚糖、正构烷烃、有机酸、脂肪酸、甾醇类等,测定方法及结果计算参见 HJ 1351。

5 监测数据的检验

5.1 颗粒物质量浓度

对于同一点位的不同采样器、不同通道、不同材质滤膜的颗粒物质量浓度监测结果,需进行一元线性回归,分析结果之间的相关性。以不同采样器、不同通道、不同材质滤膜的颗粒物质量浓度为横、纵坐标,分别进行一元线性回归,当线性相关系数 r≥0.8 时,认为监测结果具有较好的相关性。若线性相关系数 r<0.8,应根据采样记录查找原因,对异常数据进行核实和校准,必要时剔除异常数据。也可通过手工监测数据与同一点位的在线监测数据来进行比较,通过一元线性回归,辅助判断结果的合理性。

5.2 阴阳离子平衡

通常测定的阴阳离子包括钠离子(Na^+)、铵离子(NH_4^+)、钾离子(K^+)、镁离子(Mg^{2+})、钙离子(Ca^{2+})、硫酸根(SO_4^{2-})、硝酸根(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、氟离子(F^-)等,并根据下列公式计算阴阳离子平衡:

$$AE = (2 \times SO_4^{2}/96) + (NO^{3}/62) + (Cl^{7}/35.5) + (F^{7}/19)$$
(1)

$$CE = (Na^{+}/23) + (NH_{4}^{+}/18) + (K^{+}/39) + (2 \times Mg^{2+}/24) + (2 \times Ca^{2+}/40)$$
(2)

式中, AE 代表阴离子, CE 代表阳离子。

对 AE 和 CE 进行一元线性回归,当线性相关系数 $r \ge 0.8$ 时,认为阴阳离子接近平衡,且斜率应该在 $0.7 \sim 1.2$ 范围内,若不在此范围,说明可能部分阴阳离子未检出或测定结果有偏差,需对部分样品的异常组分进行复测。

注: AE/CE 不可用来判断颗粒物的酸碱性。

5.3 有机碳和元素碳比值

有机碳和元素碳比值(OC/EC 比值)通常在 $0.1\sim20$ 之间。若不在此范围内,可能是 OC 或 EC 的测定结果偏高或偏低,故而影响了 OC/EC 比值。在某些特殊情况下,OC/EC 比值可能会超出这个范围,此时可以检查 OC 和 EC 在 $PM_{2.5}$ 中的浓度及占比情况,若占比合理,则 OC/EC 比值也是可接受的。此外,也可以通过 OC 和 EC 的相关性来判断数据质量,当 OC 和 EC 的线性相关系数 $r \ge 0.7$ 时,认为数据可靠。

5.4 同类组分趋势分析

在某些颗粒物组分的定量研究中,可以测定无机元素的含量,即该元素的总浓度(如 K、Ca、Mg 和 Na 等),也可以测定其水溶性离子的浓度(如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 等)。在进行源解析时,一般采用元素测量值,而不是离子测量值。

如果两个方法均采用,可将两组结果进行比较,评估元素总量与水溶性离子含量的比值或变化趋势, 检验数据是否合理,进而判断结果的可靠性。如,水溶性离子与元素浓度之比应该小于 1,且由于 Ca²⁺ 是难溶性组分,Ca²⁺/Ca 比值应该小于 Na⁺/Na 比值。若有数据的同类组分未满足该趋势,说明该条数据 可能有问题,需重新测定元素及水溶性离子浓度。

5.5 颗粒物化学组分占比加和

颗粒物化学组分占比的加和应小于 1,且以 0.5~0.8 为宜,若不在此范围内,可能是某种或某些组分的测定结果偏高或偏低,故而影响了总体加和结果,应根据分析记录查找原因,必要时重新分析某些化学组分的浓度。若重新分析后仍不满足要求,建议剔除该条数据。对于某些组分同时采用无机元素测定方法和水溶性离子测定方法的,选择一种结果参与计算。若采用离子浓度作为受体模型的数据来源,则要考虑结果是否存在低估。

5.6 颗粒物化学质量浓度重构

在源解析模型运算之前,为检验颗粒物的主要成分是否完全分析,可将测定的化学组分浓度进行质量浓度重构,并与称重法计算的颗粒物质量浓度进行比较,根据二者差异大小来探讨颗粒物组分的质量平衡特征。化学质量浓度重构侧重于对污染源类的初步分析,其结果可为明确污染治理对象,强化区域环境管理和科学决策提供支撑和指导。颗粒物的主要化学组分包括有机碳、元素碳、无机元素、阴阳离子等,可参考表中的系数进行重构:

重构前	系数	重构后	重构前	系数	重构后
OC	1.4~2.0	OM	Ca	1.4	CaO
EC	1.0	EC	K	1.2	K ₂ O
Si	2.1	SiO_2	Ti	1.7	TiO ₂
Al	1.9	Al_2O_3	SO ₄ ² -	1.4	(NH4)2SO4
Fe	1.4	FeO和Fe ₂ O ₃	NO ₃	1.3	NH4NO3

表 1 颗粒物化学质量浓度重构系数

不同地区、不同季节可有不同的化学质量浓度重构方案,即系数存在地域性和季节性差异,各城市可根据自身特点调整系数。

对于有机物和有机碳之间的系数,通常假定对应于每克碳含有 0.2 g~0.4 g 其他元素(如 O、H 和 N 等),即以 1.4~2.0 代表有机物相对于每克有机碳的平均分子量。一般情况下对城市地区的气溶胶取 1.6 比较合适,夏季或城区复合污染重大气氧化性较强时可以取 1.8,冬季或郊区、背景点复合污染轻大气氧化性较弱时可以取 1.4。

地壳类物质通常以特定元素的氧化物浓度相加的方法进行估算。一般假定由 6 种无机元素的氧化物组成,即 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、CaO、FeO、 Fe_2O_3 和 K_2O 等,其中包括构成大陆地壳物质最重要的 8 种化合物中的 6 种,另外 2 种氧化物 Na_2O 和 MgO 约分别占地壳物质质量的 3%。对于地壳类物质的转化系数,也存在一些地域性差异。

质量浓度重构之后化学组分的加和在80%~120%为宜,可以和称量的偏差作比较,若不在此范围内,应根据采样记录和分析记录查找原因,或对该样品进行复测。

5.7 颗粒物化学组分占比 5.0

源和受体样品中某种化学组分的质量浓度与颗粒物质量浓度的比值,即为这种颗粒物化学组分的占比,尤其是标识组分的占比,能够初步分析判断数据是否合理。例如,Si是扬尘源的标识组分(Si在扬尘源中占比要比Si在其他源中占比高),扬尘源中Si的占比可达10%~15%,若受体颗粒物样品中Si的占比接近或明显高于此值,可判定数据不太合理且有很高不确定性,建议重新检测。

5.8 PM_{2.5}与 PM₁₀比值

利用颗粒物浓度比值分析不同时空条件下、不同粒径的颗粒物主导源类。计算不同季节、不同点位(或区域)的 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 比值,并结合当地排放源与气象特征等开展,判断该季节、该点位(或区域)大气颗粒污染特征。在同一采样条件下(采样时间、地点及气象条件等条件相同),颗粒物质量浓度值的监测比值可初步确定污染类型:

- a) PM_{2.5}浓度应当小于 PM₁₀,该比值在一定程度上可以说明污染类型(细颗粒污染为主或可吸入颗粒物污染为主)以及可能的污染物来源。
- b) 当 PM_{2.5}/PM₁₀比值较高时,细颗粒物污染较重,表明监测区域内与细颗粒物排放源或二次细颗粒相关的排放源类的影响较高;反之,表明监测区域可吸入颗粒物源类(如扬尘)的影响可能较高。
- c) 从季节角度分析,通常 $PM_{2.5}$ 浓度峰值出现在秋冬季,而 PM_{10} 浓度峰值出现在春季(如沙尘季节),故该比值在季节变化规律中呈现出秋冬高、春季低的特征。

5.9 组分间季节差异分析

通过对比组分间的季节性差异,可以评估数据是否合理。若出现异常数据,则需先检查测定过程是否合理。如异常数据是由于污染过程导致,则不可剔除;如异常数据是由于采样或测定过程造成的,则

可作为异常数据剔除。就浓度水平而言,秋冬采暖季由于不利的气象条件与排放源排放增加等因素,颗粒物浓度水平比春夏季相对较高,化学组分浓度水平也比春夏季相对较高,如 OC 和 EC、NO₃·、SO₄²·、NH₄+及二次有机碳(SOC)等二次颗粒物。就化学组分占比而言,不同城市 NO₃·占比和 SO₄²·占比差别较大,且不同季节差异明显;春季多有风沙时,扬尘源的影响明显增加,Ca、Si 等占比高;春秋季存在秸秆焚烧等现象时,生物质燃烧贡献相关的 K+等占比相对较高。由于污染过程导致的组分较高的情况,不可轻易剔除较高的监测数值。

5.10 颗粒物质量和组分浓度异常值的判断

颗粒物质量及其组分的浓度异常值,可通过浓度时间趋势图和线性相关图来初步判断。对于 PMF模型,可以在模型运算中得到浓度散点图和浓度时间序列图,前者可以查看两个组分之间的散点图以及相关性,组分之间如果存在较高的线性关系表明组分可能来自同一排放源;后者可以显示化学组分浓度的时间变化情况,确定组分浓度的时间变化是否存在异常值(过高或过低)。此外,若一组样品中,仅有一两个组分为异常值,则可采用具有相同功能区的临近采样点位的相应组分监测结果,或可参考该时段临近的在线监测站点数据。若一组样品中多个组分均为异常值,则建议剔除该条样品。

