

附件9

《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据  
处理与检验技术规范（征求意见稿）》  
编制说明

《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与检验技  
术规范》标准编制组

二〇二二年十月

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
3 我国受体模型的应用情况.....	2
3.1 国内外文献调研.....	2
3.2 国内源解析工作应用情况.....	3
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	4
4.1 标准制订的基本原则.....	4
4.2 标准制订的技术路线.....	4
5 标准主要技术内容.....	4
5.1 适用范围.....	4
5.2 规范性引用文件.....	5
5.3 术语和定义.....	6
5.4 基本原则.....	6
5.5 监测数据的处理和检验.....	7
5.6 受体模型数据处理和检验.....	14
5.7 注意事项.....	16
6 对实施本标准的建议.....	16

# 《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与 检验技术规范》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为促进源解析研究工作的业务化，促进各地科学、规范地开展源解析研究工作，2020年中国环境监测总站受生态环境部大气司委托，开展大气颗粒物源解析中基于受体模型法对监测数据的处理和检验进行规范，编制《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与检验技术规范》。

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的有关要求，2021年生态环境部对《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与检验技术规范》进行标准制修订立项，项目编号2021-72。该标准由中国环境监测总站牵头，南开大学和陕西省环境监测中心站作为协作单位，共同承担标准制订工作。

### 1.2 工作过程

接到任务后，成立标准编制组，由中国环境监测总站、南开大学相关技术人员组成。2020年1月~5月，调研全国源解析的开展情况和国内外受体模型的研究进展，总结和分析基于受体模型法监测数据处理和有效性检验中存在的问题，编写了初稿。2020年6月8日，项目组以腾讯视频会议的方式召开技术研讨暨工作启动会，生态环境部大气司和监测司的主要负责人参会，源解析领域的多位专家出席会议，对本技术规范的研究内容、技术路线、关键问题等进行研讨并提出了建议。此后，编制组对监测数据的产生至受体模型计算的过程中各个环节的数据检验和处理开展系统研究和分析，结合实践经验，编写了《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与检验技术规范》征求意见稿。2020年12月16日，生态环境部大气司主持召开了专家研讨会，对上述内容进行了技术审查，形成的意见如下：（1）项目组在充分调研国内外源解析相关研究和工作进展的基础上，针对存在技术难点和疑点问题进行了研究，编写了《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与检验技术规范》内容完整，格式规范，可为我国源解析工作的业务化提供重要支持。（2）鉴于当前源解析业务化的迫切需求，建议尽快修改完善，及早指导各地更加科学和规范地开展源解析工作，修改建议：①增加数据检验判定依据；②完善源数据处理和检验方法。会后，编制组按照技术审查会意见进行了修改完善，并形成征求意见稿的建议稿。

2021年标准正式立项，按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求对标准文本和编制说明进一步完善。2021年12月，标准牵头单位中国环境监测总站在北京以腾讯视频会议的形式组织召开了标准征求意见稿内审会，会后对文本和编制说明进行了进一步完善，提交标准所并多次修改。2022年3月22日，生态环境部标准所在北京以腾讯视频会议的形式组织召开了标准征求意见稿技术审查会，根据提出的修改意见如下：①与相关颗粒物源

解析标准的术语和定义保持一致；②对文本进行规范性修改和完善。会后根据专家意见进行修改完善，最终形成《环境空气 颗粒物来源解析 受体模型法监测数据处理与检验技术规范》标准文本和编制说明。

## 2 标准制订的必要性分析

2013年9月国务院印发《大气污染防治行动计划》以来，我国采取了一系列有效的控制措施，取得了明显效果，2017年10月开始实施的大气污染攻坚方案，更是采取了前所未有的控制措施，进入攻坚期。迫切需要科学指导，构建准确、高效和精细的综合大气污染防治体系。颗粒物来源解析技术能够为相关防治工作提供关键的污染来源组成信息，能够评估防治工作的有效性，使防治“有的放矢”、减少防治工作的盲目性，避免“一刀切”。但是颗粒物来源解析的技术手段多样，来源复杂，污染源种类繁多，受体模型法作为我国环境颗粒物来源解析监测技术指南推荐的主要方法，仍存在一些问题，如采样、样品保存的规范问题；分析仪器统一管理质控的问题；数据检验与处理的规范化问题等。本标准的编制，提高大气颗粒物来源解析数据成果的科学性、规范性和准确性，提升环境监测水平和能力，具有重要意义，是当前加快推进环境监测质量管理工作的迫切需要。

目前各城市、各区域的源解析工作，虽由监测系统承担，但仍主要依靠高校、科研机构等单位的支持，监测站主要承担采样、分析等工作，数据处理和分析、模型计算数据的准备和计算等相关内容掌握的很少，受体模型是目前使用最多的源解析技术，亟需将受体模型法涉及从监测到模型所产生的监测数据的处理、检验等内容规范化、标准化，增强可操作性、提升普适性，进而为源解析工作的业务化和标准化提供重要的技术支持。

## 3 我国受体模型的应用情况

### 3.1 国内外文献调研

源解析受体模型的建立最初是城区尺度，在此尺度下 CMB 模型和 PMF 模型是比较可靠和常用的方法，且得到我国生态环境部和美国 EPA 的推荐。我国从 80 年代中期开始了受体模型的应用研究，先后在秦皇岛、乌鲁木齐、济南、石家庄、香港、南京、天津等几十个地区已分别应用受体模型对大气颗粒物进行了源解析，北京、上海、青岛和杭州等地也应用受体模型计算了各种排放源对大气 PM<sub>10</sub> 的贡献率，取得了较好的结果。

上世纪 80 年代以后，一些研究者把受体模型的应用扩展到了区域尺度，旨在识别酸沉降和使能见度减低的源。研究者把硫酸盐的长距离传输、降解与受体模型结合起来，取得了较好的结果。受体模型应用范围的另一方面进展在于研究对象的扩展。由于受限于采样分析技术，致使对有机物种解析缺乏完整性，仍有许多有机污染源排放特征无法确认，CMB 模型最早应用于金属污染物的拟合计算，这是由于金属污染物之成分不易改变，从污染源排放后经由大气传输至采样收集过程中，均保持其组成固定，且污染物间不起化学变化，并且污染源皆具特定的追踪元素。

### 3.2 国内源解析工作应用情况

2018年，中国环境监测总站在全国环境监测系统开展了大气颗粒物源解析工作现状调查，调查的具体对象为地级及以上级别环境监测站，共发放调查366份，收到反馈326份。其中，28个省（区、兵团）站、4个直辖市站和5个计划单列市站反馈调查材料的比例均为100%；27个省会城市站中，26个反馈了调查材料；302个一般地级市（不含省会城市和计划单列市）站中，263个反馈了调查材料。

#### （1）总体情况

在反馈调查材料的326个监测站中，33%（106个）的监测站开展过大气颗粒物源解析工作；在已开展相关工作的监测站中，61%（65个）的监测站为牵头负责。其中，一般地级市站开展或牵头负责的比例较低。

#### （2）手工监测能力

颗粒物源解析涉及的样品采集一般包括两个部分，污染源样品采集和环境受体样品采集。根据样品采集对象的不同，采样方式也不同。其中，根据源解析工作的要求，污染源样品的采集需要通过模拟污染源的實際排放过程，采集到污染源最终排入环境空气中的颗粒物样品。因此，源解析中污染源样品采集要求不同于常规的污染源采样，所需要的设备也不相同。10%的监测站具备一种或一种以上污染源样品采集能力，78%的监测站具备环境受体样品采集能力。

#### （3）实验室分析能力

包括颗粒物质量浓度分析和化学组分分析，其中，124个监测站具备颗粒物质量浓度分析能力，占38%；152个具备颗粒物中无机元素（硅除外）分析能力，占47%；62个监测站具备颗粒物中硅元素分析能力，占19%；69个监测站具备颗粒物中元素碳/有机碳分析能力，占21%；132个监测站具备颗粒物中阴/阳离子分析能力，占40%；69个监测站具备颗粒物中多环芳烃分析能力，占21%。34个监测站具备一种或一种以上污染源样品采集能力，占10%；253个监测站具备环境受体样品采集能力，占78%；12个监测站具备颗粒物中左旋葡聚糖类的分析能力，占4%。

#### （4）模型计算能力

在326个监测站中，有13个监测站具备一种或一种以上颗粒物源解析模型计算能力，占4%。整体来讲，全国各监测站模型计算能力具备比例极低，大部分监测站通过委托科研机构或高等院校的方式进行模型计算和结果评价。其中，直辖市站具备相关能力的比例相对较高，为50%；一般地级市站不具备相关模型计算能力。

全国反馈调查材料的326个监测站中，有三分之一的监测站开展过大气颗粒物源解析工作。其中，直辖市站、省会城市站和计划单列市站开展比例较高，一般地级市站开展比例较低。重点区域中，珠三角地区城市开展比例较高，汾渭平原城市开展比例较低。开展过相关工作的重点区域城市中，长三角地区和珠三角地区监测站参与相关工作的比例较高；汾渭

平原监测站参与比例相对较低。由调查结果分析可知,有相当部分的城市已经将颗粒物源解析工作列入大气污染治理的议事日程。目前,颗粒物源解析工作常作为研究性课题以城市为主开展,也有部分省份由省统一组织开展,科研机构 and 高等院校作为技术支持单位或项目实施主体。部分以委托形式开展相关工作的城市和部分以省站为主开展相关工作的省份,其辖区内一般地级市监测站未参与相关工作。源解析工作的开展为深化大气污染防治、打赢蓝天保卫战奠定了一定基础。从源解析开展的区域情况来看,发达地区起步相对较早,反映了发达地区对开展源解析工作重要性的认识程度相对较高。

大部分监测站已具备环境受体样品采集能力;因缺少特定设备或技术人员,全国监测站污染源样品采集、颗粒物手工分析和自动监测能力有待提高;数据处理、模型计算和结果评价不属于监测站的技术长项,目前仍为能力短板;由于开展源解析工作是大气污染防治提出的新要求,监测站在专业化人才队伍建设方面仍需加强。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本着科学性、先进性和可操作性的原则,总结我国大气颗粒物源解析工作中采用受体模型法时,各环节产生监测数据的有效性检验,在模型计算过程中所需的数据处理以及对于监测和解析结果的合理性判断。

本技术规范的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境保护标准编制出版技术指南》中的有关规定。

### 4.2 标准制订的技术路线

通过对受体模型所需数据的结果统计和分析,结合目前我国大气颗粒物源解析工作中受体模型的实际应用情况,编写受体模型法监测数据检验的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、监测数据检验、受体模型数据准备和处理、异常值的判断以及模型运算结果有效性检验等内容,重点解决结果的有效性检验和合理性判断的技术疑点和难点问题,经过专家研讨修改,最终形成文本和编制说明的征求意见稿。本标准制订的技术路线如图 1 所示。

## 5 标准主要技术内容

### 5.1 适用范围

目前各地采用的源解析方法主要为手工监测-实验室分析-受体模型法,该方法在实际源解析工作中应用广泛,而且业务化开展较为成熟。因此本标准的适用范围是基于手工监测-实验室分析-受体模型法开展的环境空气颗粒物来源解析工作中,满足受体模型的监测数据处理和检验工作。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,包括涵盖从排放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。

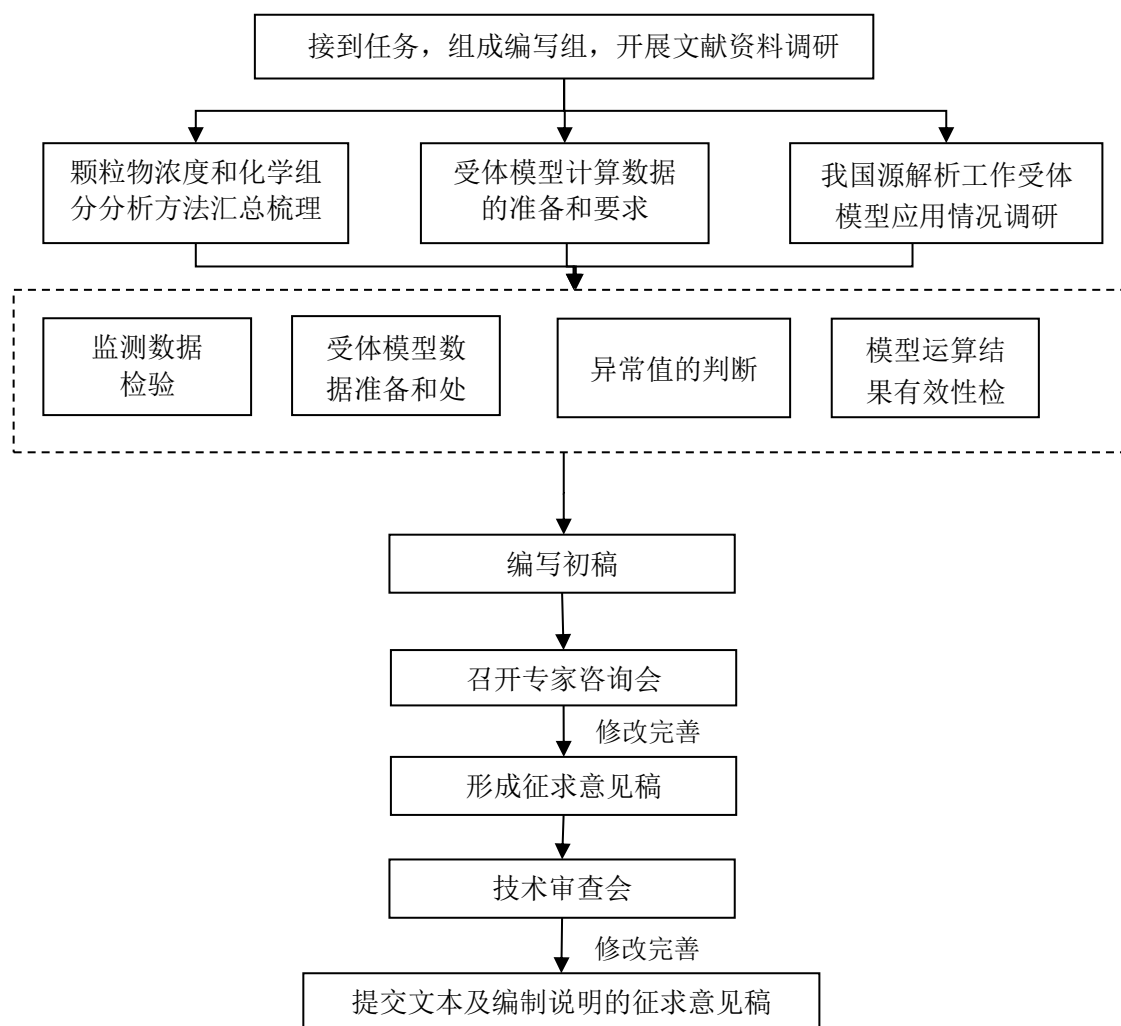


图 1 本标准制订技术路线

## 5.2 规范性引用文件

本标准主要引用了环境空气颗粒物  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  手工采样相关标准规范和颗粒物组分相关的监测分析方法标准。凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。主要包括:

- 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 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
- HJ 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

- HJ××× 环境空气 颗粒物来源解析 正定矩阵因子分解（PMF）模型计算技术指南
- HJ××× 环境空气 颗粒物来源解析 化学质量平衡（CMB）模型计算技术指南
- HJ××× 环境空气 颗粒物来源解析 基于受体模型法的源解析技术规范

### 5.3 术语和定义

#### 5.3.1 颗粒物源成分谱 Source Chemical Profile

污染源排放颗粒物的化学组分浓度或占比信息，简称源成分谱。源成分谱可通过实地监测、文献调研等方式得到。

#### 5.3.2 受体化学组成 Chemical Species

环境空气颗粒物中化学组分的浓度或占比信息。

#### 5.3.3 化学质量平衡模型 Chemical Mass Balance Model（CMB）

化学质量平衡（简称“CMB模型”）模型是一种源已知类受体模型，需要输入排放源成分谱。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排放源对受体的贡献值。

#### 5.3.4 正定矩阵因子分解模型 Positive Matrix Factorization Model（PMF）

正定矩阵因子分解模型（简称“PMF模型”）是一种源未知类受体模型，不需要输入排放源成分谱。通过对环境样品（受体）的化学组分数据进行分析，提取若干因子，利用排放源标识组分将因子识别为不同的源类，再通过多元线性计算不同因子（源类）对环境样品的贡献。

#### 5.3.5 污染源标识组分 Source chemical markers

可指示特定颗粒物污染源类型的一种或几种特征组分，包括颗粒物无机元素、离子、有机碳和元素碳、有机物等。

#### 5.3.6 不确定度 Uncertainty

源解析工作中采样、实验分析等环节引起的误差。

#### 5.3.7 异常值 Outlier

监测时段内测定值中严重偏离平均值的不合理数据。

### 5.4 基本原则

在监测质量控制的基础上，通过数据之间的比较发现可能存在的问题，为结果核实或复测等提出依据。检验的原则包括以下几个方面：

（1）真实性：颗粒物质量浓度和化学组分的监测数据能够反映监测点位的真实情况，即所采集的滤膜样品能反映颗粒物的实际状况，分析数据结果能代表颗粒物中的化学组分含量。



(2) 合理性：经过计算和检验，初步判断颗粒物浓度和化学组成不存在异常情况，结果可以接受，反映了结果的可靠性。

(3) 完整性：按照源解析工作方案取得系统性和连续性的有效样品，而且无缺漏地获得这些滤膜样品的监测结果及有关信息。若一组样品中少量组分数据缺失，可采用具有相同功能区的临近采样点位的相应的组分分析结果，或可参考该时段临近的在线监测站点浓度数据。若一组样品中多个重要组分（标识组分）均有缺失，则建议剔除该条样品；如果是痕量组分缺失，由于源解析计算时痕量组分对解析结果的影响较低，建议可以用1/2检出限替代。对于PMF模型而言，为了得到较为靠谱的源解析结果，每个点位应保证至少100个完整的有效样品，因此采样和分析过程的规范性尤为重要。

(4) 一致性：同一城市或地区的不同点位之间的采样时间和采样方式、滤膜称量和化学组分分析方法、数据处理和模型运算方法以及用于计算和检验的数据等应该是一致的。

(5) 代表性：某城市选择的采样站点应该能够代表该城市的基本情况，使收集的数据具有代表性。

## 5.5 监测数据的处理和检验

### 5.5.1 颗粒物质量浓度

本标准主要是采用手工监测方法（重量法）对环境空气颗粒物进行监测，按照HJ 194、HJ 618、HJ 656等相关标准的要求，通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积空气，使环境空气中的颗粒物被截留在已知质量的滤膜上，根据采样前后滤膜的重量差和采样体积，求得颗粒物质量浓度。实际工作中，可采用多台单通道采样器平行采样，或一台多通道采样器采样，采集颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）滤膜样品。

滤膜对0.3 μm标准粒子的截留效率不低于99%。空白滤膜放在恒温恒湿箱（室）中平衡后称重（平衡温度取15~30℃中任一点，相对湿度控制在45%~55%范围内）；采集好样品的滤膜应放在与空白滤膜平衡条件相同恒温恒湿箱（室）中平衡，空白滤膜与采样滤膜平衡时间尽量保持一致。使用分析天平称量采集好样品的滤膜重量，同一滤膜在恒温恒湿箱（室）中相同条件下平衡1h后再称重。对于PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>颗粒物样品滤膜，两次重量之差分别小于0.4 mg或0.04 mg，则为满足恒重要求，并可计算得出颗粒物质量浓度。

由于滤膜材质、自身吸附效率及吸湿性不同，不同的滤膜在采集颗粒物时会表现出不同的特征，如使用石英滤膜和有机滤膜同步采集颗粒物样品，其质量浓度会存在一定的差异，石英膜采样获得的颗粒物质量浓度普遍高于玻璃纤维膜，这可能与环境相对湿度有关。此外，由于采样误差等原因，即使采用同一种材质的滤膜，结果可能也会存在一定差异。

在实际监测工作中，通常会使用石英滤膜和有机滤膜分析颗粒物中的不同化学组分，有机组分常选用石英滤膜，无机组分常选用有机滤膜，当滤膜材质不同时，监测计算得到的颗粒物质量浓度存在一定的差异，即使采用一种材质滤膜也会有会一定差异。

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。按照HJ 194、HJ××× [环境空气 颗粒物来源解析 正定矩阵因子分解（PMF）模型计算技术指南]、HJ××× [环境空气 颗粒物来源解析 化学质量平衡（CMB）模型计算技术指南]的要求进行颗粒物样品的采集，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。PMF 模型每年同一点位采集的有效受体样品数量，能够涵盖一个完整的排放源排放周期，原则上不少于纳入模型计算的化学组分数量的 5 倍（若组分为 20 种，样品量则至少要有 100 个以上）；CMB 模型如果是开展某一城市以年为单位的源解析工作，每年同一点位选择春、夏、秋、冬四季典型时段采样（如 1 月、4 月、7 月、10 月每月连续 2~3 周采样，或使用均匀周期采样方法，如每隔 3~5 天持续采样）。采集完的样品如不能及时分析，则应将滤膜放置于冰箱冷冻柜（温度-18℃）环境中保存。若只测定颗粒物质量浓度，滤膜最长保存不超过 30 d；若测定颗粒物的化学组分，应参考相关组分的标准分析方法中规定的保存时间。

将上述监测结果以不同采样器、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，按照线性相关系数的大小将相关程度分为以下几种情况：

$r \geq 0.8$  时，可视为两个变量之间高度相关；

$0.5 \leq r < 0.8$  时，可视为中度相关；

$0.3 \leq r < 0.5$  时，视为低度相关；

$r < 0.3$  时，说明两个变量之间相关程度极弱，可视为不相关。

当线性相关系数  $r \geq 0.8$  时，认为监测结果具有较好的相关性。通常在受体模型法数据处理和准备时，若石英滤膜和有机滤膜的线性相关性较好，可用二者的颗粒物质量浓度均值作为颗粒物的质量浓度。若线性相关系数  $r < 0.8$ ，则需要对异常数据进行校准，或剔除异常数据。

以上在说明变量之间线性相关程度的要求，参考了华东理工大学出版社 2010 年出版的《多元统计分析 with SPSS 应用》中的相关内容。

若颗粒物受体采样点附近有其他采样点，可通过与临近站点手工监测的颗粒物质量浓度数值进行比对（如采样时间段内的质量浓度数值大小以及变化趋势等），来判断手工采样颗粒物浓度的有效性和可靠性。

### 5.5.2 颗粒物质量和组分浓度异常值的判断

根据采样、化学分析的实际情况追溯分析数据的合理性，可能出现异常值的原因主要集中在采样和实验室分析两个环节，其中采样可能存在停电、下雨、仪器故障和样品保存不当等情况；实验室分析在滤膜的称重、样品前处理和仪器分析等过程中容易造成一定的误差而出现异常值。

对于颗粒物浓度的异常值，可通过时间趋势图和线性相关图来初步判断；此外，对于 PMF 模型，可以在模型运算中得到浓度散点图（Concentration Scatter Plot）和浓度时间序列图（Concentration Time Series），前者可以查看两个组分之间的散点图以及相关性和相关性，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污染源；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。

如图 2 所示，将石英滤膜和有机滤膜得到的颗粒物质量浓度进行线性回归，个别点距离回归趋势线较远，可以较好地帮助发现异常值。

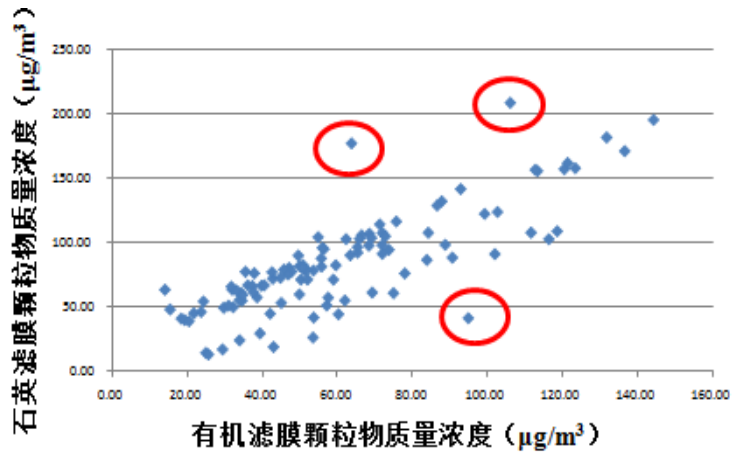


图2 不同材质滤膜的颗粒物质量浓度异常值判断

如图3所示，将 $\text{PM}_{10}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度随时间变化序列进行做图，在监测时间段内，二者的趋势理论上应保持一致，但是在图中2015-12-25和2016-01-12两天，分别出现了异常情况，此时应查找采样记录和称量记录，根据当天的实际情况及时做出判断。

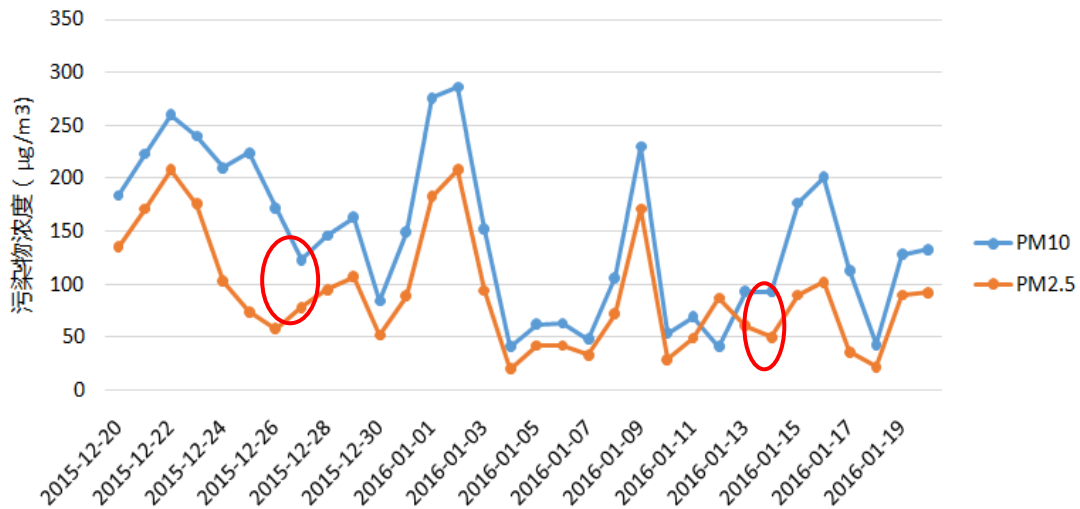


图3  $\text{PM}_{10}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度随时间分布的异常值判断

如图4所示，将手工监测和在线监测的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度随时间变化序列进行做图，在监测时间段内，二者的趋势理论上应保持一致，但是在图中2016-7-27和2016-7-30两天，分别出现了异常情况，此时应查找采样记录和称量记录，根据当天的实际情况及时做出判断。

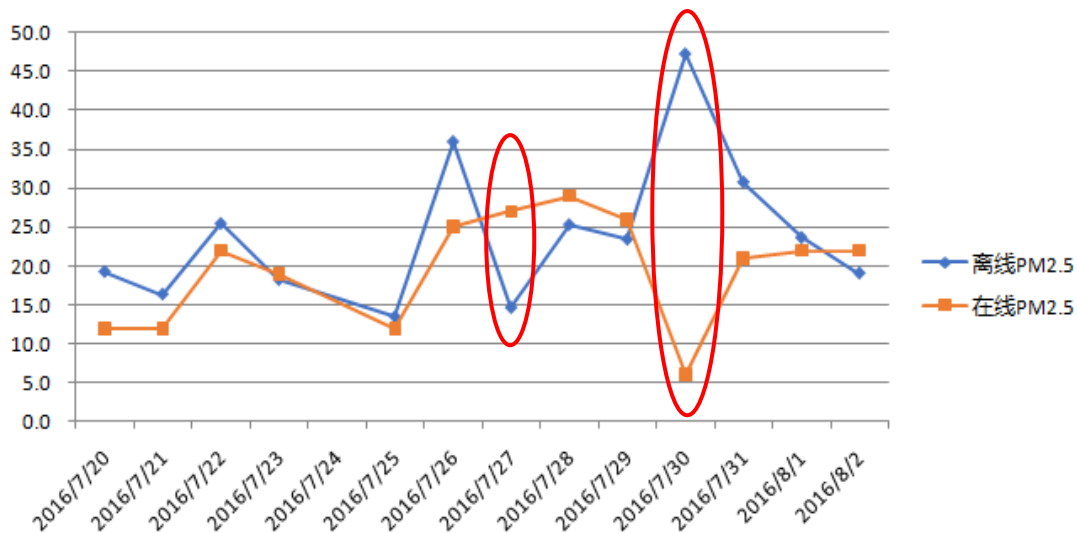


图 4 手工和在线颗粒物质量浓度随时间分布的异常值判断

### 5.5.3 颗粒物化学组分占比

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。通过分析源和受体样品中化学组分的占比，尤其是标识组分的占比，及其在源和受体之间的化学质量平衡关系，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（即 Si 在扬尘源中占比要比 Si 在其他源中占比为高），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，则可判定数据不太合理且有很高不确定性，建议重新检测。源成分谱的特征组分参考范围可参见下表。需要注意的是，在计算过程中，石英滤膜的化学组分浓度要除以石英滤膜颗粒物质量浓度；有机滤膜的化学组分浓度要除以有机滤膜颗粒物质量浓度，以质量百分数为单位，反映实际监测与理论上的偏差。

表 1 源成分谱特征组分占比参考范围

源类	标识组分 1	占比	标识组分 2	占比	标识组分 3	占比	标识组分 4	占比
扬尘	Si	10~15%	-	-	-	-	-	-
燃煤源	OC	10~15%	EC	5~10%	Cl <sup>-</sup>	2~5%	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5~15%
移动源	OC	20~30%	EC	15~25%	-	-	-	-
生物质燃烧源	EC	10~20%	OC	10~30%	K 或 K <sup>+</sup>	5~10%	-	-
二次硫酸盐	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	75%	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25%	-	-	-	-
二次硝酸盐	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	72%	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28%	-	-	-	-
施工扬尘	Ca	15~25%	-	-	-	-	-	-
钢铁源	Fe	10~20%	-	-	-	-	-	-

### 5.5.4 颗粒物化学组分占比加和

颗粒物对环境的影响与其化学组成特征密切相关，其中颗粒物化学组分加和是将监测结果作为一个整体，评估数据质量的一个重要指标。化学组分加和的计算结果，通常用百分比

来表示,即每种化学组分的质量浓度除以颗粒物质量浓度的所得百分比的加和,以质量百分数为单位,可反映实际监测与理论上的偏差。由于监测的化学组分主要为标识组分和特征组分,且监测数量有限,因此,所有化学组分的含量之和应小于 100%。

化学组分的加和不能太高(超过 90%左右),也不能太低(低于 40%左右);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,应根据分析记录再次分析化学组分浓度。若化学组分的加和还是过高或过低,建议该条数据剔除。

### 5.5.5 颗粒物化学质量浓度重构

颗粒物组分构成复杂,用质量重构的方法对其颗粒物化学组分进行重新计算和分析,可以更好的了解颗粒物的主要构成以及初步了解各组分的贡献。组分加和分析更加侧重于与颗粒物质量进行对比,以大体判断测量的准确性;而化学质量重构则更加侧重于对污染源类的初步分析。化学质量重构的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。同时,在源解析模型运算之前,为检验颗粒物的主要成分是否分析完全,可将测定的化学组分浓度进行质量重构,并与称重法获得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。 $PM_{2.5}$  的主要组分为地壳物质、微量元素、元素碳、有机物、无机盐。以下计算公式可供参考:

$$[OM]=1.6\times[OC]$$

$$[\text{元素碳}]=[EC]$$

$$[\text{地壳类物质}]=[2.14\times Si]+[1.89\times Al]+[1.43\times Fe]+[1.4\times Ca]+[1.2\times K]+[1.67\times Ti]$$

$$[\text{铵盐}]=[NH_4^+]$$

$$[\text{硫酸盐}]=[1.375\times SO_4^{2-}]$$

$$[\text{硝酸盐}]=[1.29\times NO_3^-]$$

式中,OM 代表颗粒物中有机物;Si, Al, Fe, Ca, K 和 Ti 为代表性地壳元素。微量元素和 EC 测量浓度即为其组分浓度。质量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,并对异常组分进行复测。

不同的地区可有不同的化学质量重构方案,即系数存在地域性差异。对于 OM 和 OC 间的系数,通常假定对应于每克碳含有 0.2~0.4 g 其他元素(如 O、H 和 N 等),即以 1.4~2.0 代表 OM 相对于每克 OC 的平均分子量,通常认为对城市地区的气溶胶取 1.6 比较合适,大气氧化性较强时取值可以大一些。一般情况下对城市地区的气溶胶取 1.6 比较合适,夏季大气氧化性较强时可以取 1.8,冬季大气氧化性较弱时可以取 1.4。此外,此系数还存在季节性差异,例如有研究对 7 个北方城市的系数进行了分析,其夏季为  $1.78\pm 0.14$ ,冬季为  $1.51\pm 0.07$ 。

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,元素的测定方法及结果的质控要求参见 HJ 657、HJ 777、HJ 829 和 HJ 830。一般假定由 6 种元素的氧化物组成,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,如在成都的一项研究中, $[\text{地壳类物质}]=[2.14\times Si]+[1.89\times Al]+[1.67\times Mg]+[1.43\times Fe]+[1.67\times Ti]+[1.58\times Mn]+[0.381\times Al]$ 。

图 5 是将颗粒物质量浓度和重构后质量浓度进行回归分析，由图中结果可见，PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的线性回归系数 r 均大于 0.9，说明呈较好的线性正相关，重构后能够代表实际情况。

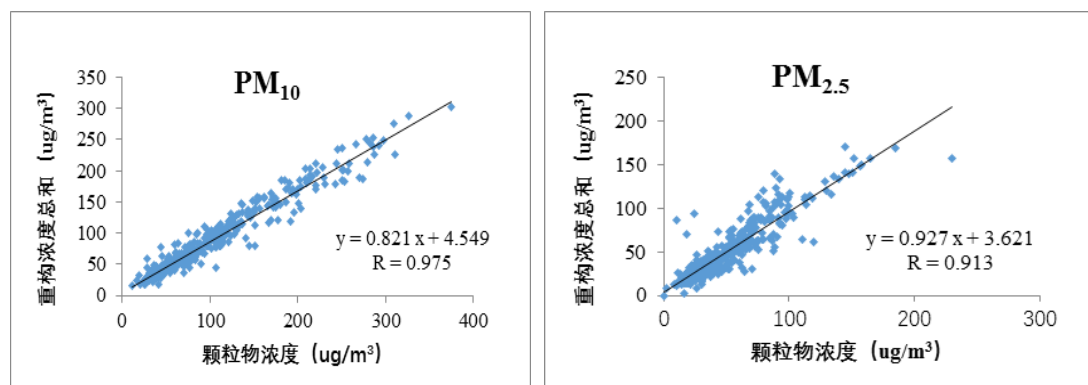


图 5 颗粒物质量浓度与重构后质量浓度回归分析

#### 5.5.6 PM<sub>2.5</sub> 与 PM<sub>10</sub> 比值

分析不同时空条件下的粗、细颗粒主导源类，通过计算不同季节、不同点位（或区域）的 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 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：

（1）PM<sub>2.5</sub> 浓度应当小于 PM<sub>10</sub>，该比值在一定程度上可以说明污染类型（细颗粒污染为主或粗颗粒物污染为主）以及可能的污染物来源。

（2）当 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 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污染源类的影响较高；反之，表明监测区域粗颗粒源类（如扬尘）的影响可能较高。

（3）从季节角度分析，通常 PM<sub>2.5</sub> 浓度峰值出现在秋冬季，而 PM<sub>10</sub> 浓度峰值出现在春季，故该比值在季节变化规律中呈现出秋冬高，春季低的特征。

#### 5.5.7 阴阳离子平衡

按照 HJ 799、HJ 800 等要求测定颗粒物中的阴阳离子，主要包括 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等，并根据下列公式计算阴阳离子平衡：

阴离子平衡计算公式： $AE = (2 \cdot SO_4^{2-} / 96) + (NO_3^- / 62) + (Cl^- / 35.5) + (F^- / 19)$ ；

阳离子平衡计算公式： $CE = (Na^+ / 23) + (NH_4^+ / 18) + (K^+ / 39) + (2 \cdot Mg^{2+} / 24) + (2 \cdot Ca^{2+} / 40)$ 。

对 AE 和 CE 进行一元线性回归，当相关系数  $r \geq 0.8$  时，认为阴阳离子接近平衡，且斜率应该在 0.7~1.2 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。值得注意的是，AE/CE 不可用来判断颗粒物的酸碱性。

图 6 反映了阴阳离子线性回归结果较好，提示样品分析结果稳定可靠，但实际样品中颗粒物阴阳离子不是一定要保证达到完全平衡，因为颗粒物也有酸碱性，日常监测的主要是 9 种离子，也并不完全，还有氢离子等，因此整体趋势保持稳定（相关性较好）即可。

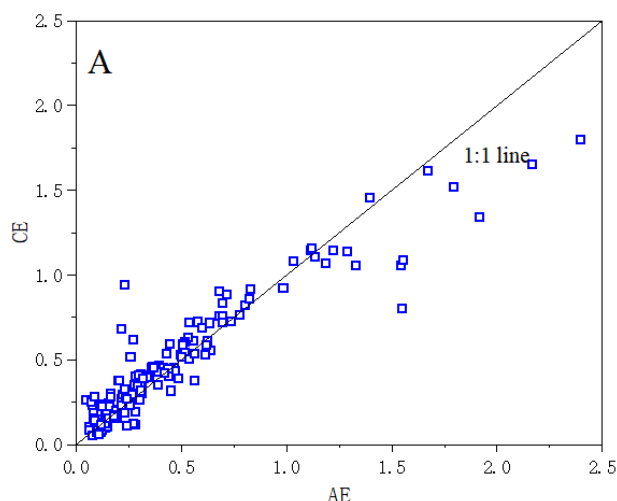


图 6 阴阳离子线性回归

### 5.5.8 同类组分趋势分析

颗粒物组分的定量研究中，既可以根据 HJ 657、HJ 777、HJ 829 和 HJ 830 等要求测定颗粒物中的无机元素的含量，即该元素的总浓度（可溶态与不可溶态总浓度之和），也可以根据 HJ 799、HJ 800 等测定其水溶性离子的浓度值（如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  等）。如果两个方法均采用，可将两组结果进行比较，评估元素总量与其可溶态离子含量的变化趋势是否一致，进而判断结果的可靠性。此外，离子态浓度与元素浓度之比应该小于 1，且由于  $\text{Ca}^{2+}$  是难溶性元素， $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  比值应该小于  $\text{Na}^+/\text{Na}$  比值。通过评估元素及其可溶态离子含量的变化趋势以及一些比值大小，可以检验数据是否合理，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，需重新测定元素及离子浓度。在进行源解析时，一般采用元素测量值，而不是离子测量值。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。

对于金属组分，如果在有元素测定结果的情况下，应采用元素（如 Ca）浓度作为拟合组分；如果采用离子（如  $\text{Ca}^{2+}$ ）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。

### 5.5.9 组分间季节差异分析

伴随着采暖季的秋冬时分，由于不利的气象条件与排放源排放增加等因素，其颗粒物浓度水平比春夏季相对较高，且各类组分浓度水平（如  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  及 SOC 等二次颗粒物）也比春夏季相对较高。同时，秋冬季 OC 和 EC 污染也较为严重，高浓度碳容易发生二次污染。就组分含量而言，冬季  $\text{NO}_3^-$  含量（%）较夏季为高，夏季  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量（%）往往较冬季为高；而在春季多有风沙季，扬尘源的影响明显增加，故 Ca、Si 等的含量（%）相比其他季节为高。此外，由于春秋存在秸秆焚烧等现象，故生物质燃烧贡献相关的  $\text{K}^+$  等的含量会相对较高。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，再进行异常数据的剔除。

### 5.5.10 缺失值

若一组样品中少量组分数据缺失，可采用具有相同功能区的临近采样点位的相应的组分分析结果，或可参考该时段临近的在线监测站点浓度数据。若一组样品中多个重要组分（标识组分）均有缺失，则建议剔除该条样品；如果是痕量组分缺失，由于源解析计算时痕量组

分对解析结果的影响较低，建议可以用 1/2 检出限替代。对于 PMF 模型而言，为了得到较为靠谱的源解析结果，每个点位应保证至少 100 个完整的有效样品，因此采样和分析过程的规范性尤为重要。

## 5.6 受体模型数据处理和检验

受体模型主要包括化学质量平衡（CMB）模型和正定矩阵因子（PMF）模型，CMB 模型需要分别构建源成分谱和受体成分谱的数据库，PMF 需要构建受体成分谱的数据库。在准备模型运算的数据时，切不可把手工监测采用的两种滤膜获得的数据直接合并，构建环境样品数据。

### 5.6.1 PMF 模型

#### （1）模型数据准备

PMF 模型需要输入至少 5 倍以上化学组分数量的有效受体样品信息，能够涵盖一个完整的排放源排放周期，本标准中规定了最少需要有 100 个受体样品的监测分析数据，主要考虑必测的特征组分通常不低于 20 个。

通常受体样品信息包括环境空气颗粒物质量浓度、化学组分浓度数据以及相应的不确定度。一般而言，输入的颗粒物组分和样品数量越多，PMF 模型计算结果越稳定。根据模型的要求对源谱数据和受体数据进行预处理，通过各组分的质量百分占比（%）合并成一套颗粒物及化学组分数据，方法为：

①先将滤膜上颗粒物化学组分质量浓度除以对应滤膜的颗粒物质量浓度，得到相应的质量百分占比含量；

②再将每个样品的各组分质量百分占比含量乘以相同的颗粒物质量浓度（如石英滤膜和有机滤膜的颗粒物质量浓度均值），最终合并成一套输入 PMF 模型的数据（单位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

不确定度直接影响输入 PMF 模型中样品颗粒物质量浓度及组分浓度数据的计算权重。可参考以下计算方法进行计算：

①当组分浓度 $\leq$ 检出限时，不确定度=5/6 $\times$ 检出限。

②当组分浓度 $>$ 检出限时，

$$\text{不确定度} = \sqrt{(\text{不确定度系数} \times \text{组分浓度})^2 + (0.5 \times \text{检出限})^2}$$

建议不确定度系数的范围为 0.1~0.6，对于不稳定或者浓度接近检出限的组分，可采用较大的不确定度系数。

最终得到的两个输入数据文件分别为颗粒物及组分质量浓度的数据文件和颗粒物及组分质量浓度不确定度的数据文件。

#### （2）模型检验

在进行正式的 PMF 模型计算前，需要对输入的数据进行初步检验，设定计算权重，剔除或降低异常值的影响。根据 S/N（信噪比）值确定 PMF 中组分的计算权重，权重包括差（Bad）、弱（Weak）和强（Strong）三个水平。建议将颗粒物的关键标识组分权重设为 Strong。



通过浓度散点图、时间序列图等，查看不同组分之间关系、组分随时间变化情况，排除异常数据。

通过基础计算，可得到多个计算结果。多个计算结果应该是相似的，若差异性较大，则说明因子数的设定可能不合理。通过  $Q_{Robust}$ 、 $Q_{True}$ 、是否收敛（Converged）等参数，初步选择查看特定的计算结果。基础计算的结果主要包括因子谱和因子贡献，主要从残差分析（Residual Analysis）、观测值/预测值差异等方面判断结果的好坏。如果残差直方图显示残差范围在（-3，+3）之间，且呈正态分布，则该组分的模型计算结果在数学意义上较好；如果组分具有许多大尺度残差或显示非正常曲线，则表示该组分在数学意义上计算较差，应重新检查因子个数。如果某组分的输入值和预测值之间有强相关性，则表明该组分计算较好；反之，则考虑是否应该降低该组分计算权重或从计算中排除。此外，还可以在时间序列上分析组分的输入值和预测值的差异。对于预测值明显高于输入值，需要进一步分析确定是否排除该数据。

得到模型基础计算结果之后，需要进行结果误差评估，确定计算结果的不确定度。结果误差评估方法主要 BS 误差评估（Bootstrap Error Estimation）、DISP 误差评估（Displacement Error Estimation）、BS-DISP 误差评估（Bootstrap-Displacement Error Estimation）等。推荐采用 BS 误差评估方法评估模型计算结果（不确定度）的误差。如某些组分的分布较宽，则表明该组分模型计算的结果的不确定度可能较高；如果某些组分的箱型图上下距较窄，则说明该组分模型计算结果的不确定度可能较低。

## 5.6.2 CMB 模型

### （1）模型数据准备

CMB 模型需要输入源成分谱数据和受体浓度数据，受体组分的数量要等于或大于源的数量。源和受体的化学组分主要包括无机元素、碳组分、水溶性离子等，这些组分涵盖了主要污染源的标识组分。颗粒物受体样品通常由石英滤膜和有机滤膜（如特氟龙、聚丙烯等）平行采集得到，石英滤膜常用于分析有机组分，有机滤膜常用于分析无机组分。需要先计算各组分的质量百分占比（%），再进而合并。主要采用以下两种方法：

①将化学组分含量代入模型。每个样品不同滤膜上化学组分的质量浓度，按照不同滤膜称量的颗粒物浓度进行加权计算，受体化学组分分别转化为质量百分占比（%），转化方式为：

$$\begin{aligned} \text{有机滤膜的化学组分含量} &= \frac{\text{有机滤膜上化学组分的浓度}}{\text{有机滤膜的颗粒物质量浓度}} \times 100\% ; \\ \text{石英滤膜的化学组分含量} &= \frac{\text{石英滤膜上化学组分的浓度}}{\text{石英滤膜的颗粒物质量浓度}} \times 100\% 。 \end{aligned}$$

注：受体浓度数据组分百分含量加和需小于100%。

②将折算后的质量浓度数据（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）代入模型。在①的基础上，每个滤膜的化学组分含量乘以重构后的颗粒物质量浓度（即石英滤膜和有机滤膜的浓度均值）得到的结果。

注：在构建受体化学组成时，不能直接将两张滤膜分析得到的化学组分浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）简单合并成一套受体化学组成数据，直接代入模型计算。

源谱的化学组分含量参考①的转化方式（不乘以 100%），单位为 g/g 或  $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ ；源谱化学组分含量加和需小于 1。

## （2）模型诊断

CMB 模型诊断指标包括源贡献值计算优度回归诊断技术和化学组分计算优度的诊断技术。

源贡献值计算优度回归的诊断指标中：①t-统计（TSTAT）是源贡献计算值 $S_j$ 和源贡献的标准偏差值 $\sigma_{S_j}$ 的比值：TSTAT $\geq 2.0$  说明拟合结果好，如果 TSTAT  $< 2.0$  则表示源贡献值低于它的检出限，说明拟合结果不好。②残差平方和（ $\chi^2$ ）： $\chi^2 < 1$ ，表示计算结果好； $\chi^2 < 2$ ，表示计算结果可以接受；如果 $\chi^2 > 4$ ，表示计算结果差，有可能是一个或几个化学组分的浓度不能够很好地参与计算。③自由度（df）：只有当  $df \geq 0$  即  $I \geq J$  时，CMB 方程组的解才为正值，否则模型无法计算。④拟合优度（ $R^2$ ）： $R^2$  取值在 0~1 之间。该值越接近于 1，说明源贡献值的计算值越接近测量值。当  $R^2 < 0.8$  时，定义为计算结果不好。⑤百分质量（PM）：值理论上应为 100%，在 80%~120%是可以接受的，若该值小于 80%，说明有可能丢失了某个源类的贡献。

化学组分计算优度的诊断指标中：①C/M：即化学组分浓度计算值（C）与化学组分浓度测量值（M）之比值，越接近于 1 说明化学组分浓度计算值与测量值越接近。通常各源标识组分的 C/M 值应该在 0.8~1.2 范围之内。如果低于 0.8，表明某一源类可能低估；如果高于 1.2，表明某一源类可能高估。②R/U：即计算值和测量值之差（R）与二者标准偏差平方和的方根（U）之比，当某化学组分的  $|R/U| > 2.0$  时，该化学组分就需要引起重视：如果该比值为正，那么可能有一个或多个源的成分谱对这个化学组分的贡献值被高估；如果该比值为负，那么可能有一个或多个源成分谱对这个化学组分的贡献值被低估，甚至可能是由于有某个源成分谱未纳入模型计算。

## 5.7 注意事项

（1）采用多种模型进行解析，不同模型解析结果中各源类贡献的相对关系应基本一致，结果能相互印证。

（2）颗粒物来源解析结果应能够反映当地颗粒物污染的时空变化规律（不同季节、不同污染过程等），可充分利用日常在线监测的结果，评估不同季节颗粒物来源解析结果的合理性。

（3）结合当地的工业布局、气象条件、排放源的空间特征及季节性变化规律等综合判断解析结果的有效性。

## 6 对实施本标准的建议

本标准的编制，规范了我国大气颗粒物来源解析相关工作中，数据成果运用的科学性、规范性和准确性，适用于手工监测-实验室分析-受体模型法开展的环境空气颗粒物来源解析工作，规定了从排放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。

本标准发布实施后，规范了源解析研究工作的业务化，促进各地科学、规范地开展源解析研究工作，同时建议随着监测技术的发展和监管要求的变化，对本标准进行适时修订。