

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单	梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)
上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征	高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)
京津冀地区主要排放源减排对 PM _{2.5} 污染改善贡献评估	吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)
北京冬季 PM _{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析	乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)
2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析	路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)
利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源	刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)
南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析	迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)
喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性	张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)
生物滴滤塔净化含硫混合废气	叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)
西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析	房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)
城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力	秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)
三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征	王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)
隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素	赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)
白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析	王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)
唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价	吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)
三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征	邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)
电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)
九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险	林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)
厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价	杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)
龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价	李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)
碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制	孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)
高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势	张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)
预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验	杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)
Cu-Al ₂ O ₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物	徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)
过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) ₂ 中的氰污染物	王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)
微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能	全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)
桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征	李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)
基于 A ² /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)
污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)
全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性	齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)
饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响	李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)
快速启动厌氧氨氧化工艺	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)
一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式	完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)
侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响	马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)
厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究	陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)
有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响	戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)
过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制	白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)
不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果	董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)
全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤	杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)
纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应	衣俊, 程金平 (1173)
血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)
纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)
利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响	钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)
不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制	温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)
施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变	刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)
施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究	王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)
模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响	陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)
土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO ₂ 浓度和温度升高的响应	刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)
岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)
板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响	宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)
酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响	姜继超, 尧倩 (1272)
《环境科学》征稿简则 (1092)	
《环境科学》征订启事 (1158)	
信息 (1166, 1261, 1271)	

北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析

乔宝文^{1,2}, 刘子锐², 胡波², 刘景云^{1,2}, 逢妮妮^{1,2}, 吴方堃², 徐仲均^{1*}, 王跃思²

(1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029; 2. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 为了解北京冬季细颗粒物中金属元素的浓度水平及其来源, 于 2014 年 12 月至 2015 年 1 月使用中流量 PM_{2.5} 采样器在北京城区开展了为期 30 d 的连续采样, 采用滤膜称重法检测 PM_{2.5} 浓度, 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 分析 PM_{2.5} 中 16 种元素总量, 并采用富集因子法和因子分析法分析元素污染特征及其来源。结果表明, 观测期间 PM_{2.5} 中主要金属元素为 K、Ca、Fe、Al 和 Mg, 占 16 种元素总量的 90.7%。与白天相比, 地壳元素如 Mg 和 Al 等在夜间的浓度下降 30% 以上, 而人为源金属元素如 Cu 和 Pb 等的浓度则上升 40% 以上。从优良天到重污染天气, 上述 16 种金属元素的总浓度上升 1 倍, 但其在 PM_{2.5} 中的比例却逐渐降低, 说明金属元素的富集不是 PM_{2.5} 上升的主要原因。随着污染程度的加剧, Cu、Zn、As、Se、Ag 和 Cd 等主要来自人为源的金属元素浓度上升较快, 重度污染天与优良天的浓度比值范围为 2.9~5.3; 而 Al、Mg、Ca、Mn 和 Fe 等地壳元素浓度上升则较缓, 重度污染天与优良天的浓度比值范围为 1.2~1.8。北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素主要来源于燃煤和生物质燃烧、交通和工业排放以及地面扬尘, 贡献率分别为 34.2%、25.5% 和 17.1%。

关键词: PM_{2.5}; 金属元素; 富集因子; 因子分析; 北京

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-0876-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201607144

Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM_{2.5} During Wintertime in Beijing

QIAO Bao-wen^{1,2}, LIU Zi-rui², HU Bo², LIU Jing-yun^{1,2}, PANG Ni-ni^{1,2}, WU Fang-kun², XU Zhong-jun^{1*}, WANG Yue-si²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: To study the characteristics and sources of trace metals in PM_{2.5} during wintertime in Beijing, PM_{2.5} samples were collected from December 2014 to January 2015 by a middle volume sampler in the urban area of Beijing for 30 consecutive days. The mass concentration of PM_{2.5} was measured by filter membrane weighting method, and 16 kinds of trace metals were determined by inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS). In addition, the pollution characteristics and sources of trace metals were analyzed by enrichment factor (EF) method and factor analysis, respectively. The results showed that the concentrations of five elements (i. e. K, Ca, Fe, Al and Mg) accounted for 90.7% of the total metal elements. The concentrations of the metal elements changed obviously between day and night. Compared with daytime, crustal elements like Mg and Al decreased by more than 30% while anthropogenic elements like Cu and Pb increased by more than 40% in nighttime. Although the concentrations of metal elements increased by nearly one time in heavy pollution days compared with clean days, the mass percent of which in PM_{2.5} decreased from 10.9% in clean days to 4.6% in heavy pollution days. This result suggested the accumulation of metal elements in heavy pollution days had a minor contribution to the increased mass concentration of PM_{2.5}. As the pollution episode progressed, anthropogenic elements (Cu, Zn, As, Se, Ag and Cd) increased faster than crustal elements (Al, Mg, Ca, Mn and Fe), which showed ratios ranging from 2.9 to 5.3 for anthropogenic elements and ratios ranging from 1.2 to 1.8 for crustal elements, when compared between heavy pollution days and clean days. In addition, the EF value of anthropogenic elements was also increased in the pollution days, indicating the concentrations of these elements was further influenced by the anthropogenic sources. Factor analysis showed that metal elements of PM_{2.5} during wintertime of Beijing were mainly from coal combustion and biomass burning, motor vehicle and industry emissions, and re-suspension of road dust, with the contributions of 34.2%, 25.5% and 17.1%, respectively.

Key words: PM_{2.5}; metal elements; enrichment factor; factor analysis; Beijing

近几年我国中东部地区发生了多次大范围重霾污染事件^[1,2], 引发了公众的高度关注。区域性的霾污染事件不仅会影响气候变化^[3], 降低大气能见度^[4], 还会损害人体健康^[5]。PM_{2.5} 作为(空气动力

收稿日期: 2016-07-21; 修订日期: 2016-10-20

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB05020000, XDA05100100); 国家自然科学基金项目 (41230642)

作者简介: 乔宝文(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: qiaobaowen@dq.cern.ac.cn

* 通信作者, E-mail: xuzj@mail.buct.edu.cn

学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的大气颗粒物)霾产生的本质原因^[6],其化学成分及组成特征已经成为国内外研究的热点^[7,8]。 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组分主要由含碳组分、可溶性离子以及矿尘组成。含碳组分如元素碳和有机碳对太阳光具有吸收和散射作用,对大气能见度影响产生不利影响^[9]。可溶性离子通过影响大气辐射平衡、降水酸度和云凝结核的形成,对区域气候和环境产生影响。而金属元素则对人体健康有较大的影响^[10]。有研究表明,人体长期暴露在高浓度的可悬浮颗粒物的大气环境中,重金属元素会伴随可吸入颗粒物进入人体呼吸系统,抵达肺中产生氧化物,进而对肺组织产生伤害^[11,12]。同时重金属会对人体心脑血管系统,免疫系统产生损害^[13~15]。因此开展细颗粒物中金属元素的研究对于霾污染控制和保护人群健康具有重要意义。

京津冀、长三角和珠三角是我国霾污染事件频发的三大区域,其中以京津冀地区最为严重^[16,17]。相比其它季节,近几年京津冀地区冬季霾污染事件发生的频次更高,例如2013年1月、2014年2月和2015年12月发生的区域性污染事件^[18,19]。相关学者针对细颗粒物中的金属元素在北京地区进行了一系列的外场观测研究。杨复沫等^[20]通过一年的外场观测,发现北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素浓度冬季较高,其余季节则没有明显的变化。张小玲等^[21]发现北京城区 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素浓度明显高于郊区,且城区霾天元素浓度是非霾天的2~5倍。王志娟等^[22]研究发现霾天污染元素高于非污染时段,而地壳元素则低于非污染时段。杨勇杰等^[23]通过富集因子分析,发现Cu、Zn、As、Pb和Mo和Tl主要来自人为源。于扬等^[24]通过因子分析法研究发现北京 $\text{PM}_{2.5}$ 金属元素来源有工业排放、燃煤、扬尘、沙尘以及与成土母岩相关的土壤颗粒的再悬浮。上述研究结果表明北京冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素浓度显著高于其它季节,并且霾天人为源元素更易积累。然而对于不同污染条件下金属元素浓度的演变特征及富集程度的研究仍鲜见报道。基于此,本研究在北京城区冬季开展了1个月的连续膜采样,并对 $\text{PM}_{2.5}$ 中16种金属元素的浓度水平,日夜变化以及不同污染天气条件下的富集特征及来源进行分析,以期环保调控措施的制定乃至人体健康效应研究提供科学依据和数据基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于中国科学院大气物理研究所 325

m 气象观测塔东侧的办公楼顶($116^{\circ}22'E$, $39^{\circ}58'N$),距离地面高度约10 m。该地点位于北京北三环和北四环之间,其北侧约150 m为东西方向的城市交通主干道北土城西路,东侧约200 m为南北方向的八达岭高速,周围5 km以内为30~60 m高度的建筑群,属于典型的城区环境。大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)采样使用武汉天虹仪表有限公司生产的中流量采样器(TH150型),采样流量为 $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采样使用石英纤维滤膜(Whatman; $d=90 \text{ mm}$)。采样日期为2014年12月29日至2015年1月28日,每天采集日夜两个样品,分别为08:00~19:30(日)和20:00~次日07:30(夜)。共30 d,实验空白日夜各3个,样品数总共66个。采样后将采样膜装入密封袋置于冰箱(-18°C)避光保存至分析。利用芬兰Vaisala公司生产的Milos520自动气象站对研究时段的气象参数(风向、风速、温度和湿度)进行了同步观测。

1.2 分析方法

1.2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量分析

采样前,石英膜和包裹石英膜的优质铝箔放在马弗炉内 500°C 下灼烧4 h除去膜上少量的有机物。称量时为了减少挥发和水蒸气的干扰,采样前后的无机膜均放在恒温恒湿箱(温度: $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$;湿度: $40\% \pm 5\%$)中平衡24 h以上,然后用十万分之一天平(BP211D,德国赛多利斯仪器公司)进行称量。最近两次的称量误差不能超过0.10 mg。测量采样前后石英膜质量的净增加即为颗粒物的质量。颗粒物质量除以采样体积即可得到颗粒物的大气质量。

1.2.2 微波消解

采用微波消解将样品膜消解为溶液态待分析。消解之前消解罐加入6 mL HNO_3 (65%, Merck, Germany),在微波消解仪(MARS, CEM Corporation, USA)经过两步升温程序在 120°C 保持20 min,倒掉废酸后用去离子水(conductivity: $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)冲洗两遍。消解时每份样品取1/4加入消解罐。消解体系选取氧化性强,基体干扰少且回收率较高 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 混合酸体系^[25,26],由于石英膜硅酸盐含量高,考虑石英膜本底对HF的消耗,本研究通过开展预实验,设置不同浓度梯度的HF(0~0.8 mL)与6 mL HNO_3 和2 mL H_2O_2 构成消解体系,来研究石英膜本底对HF的消耗以及土壤和煤飞灰标准物质(GBW07401和GBW08401)中元素的回收率,发现HF加入量为0.6 mL时石英膜的消解效果

以及元素的回收率最佳。因此本研究使用 6 mL HNO_3 (65%, Merck, Germany), 2 mL H_2O_2 (30%, Merck, Germany), 0.6 mL HF (40%, Merck, Germany) 混合酸体系对样品进行消解。消解罐进入微波消解仪经过三步升温程序在 195℃ 保持 50 min。消解结束后消解罐温度降至室温, 将消解液转移至 PET 塑料瓶中定容至 50 mL 并在 4℃ 避光保存至分析。

1.2.3 元素分析

使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) 测定样品中的 16 种元素 (Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd 和 Pb)。用 5% HNO_3 配置 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li、Y、Tl、Ce 和 Co 调谐液, 仪器每天通过检查 Li、Y 和 Tl 元素的灵敏度, 氧化物 (156 CeO/140 Ce) 和双电荷 (70 Ce/140 Ce) 水平来进行优化。通过多元素外标来量化金属元素浓度, 配置 4 个浓度梯度 (0.5、2、10、50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的外标液和一个水空白。标准曲线的相关系数为 0.9999 以上。内标液 (45Sc、72Ge、103 Rh、115In、159Tb、175Lu 和 209Bi) 与样品同时进入仪器进行分析。重复测定 3 次, 相对标准偏差 (RSD) 小于 3%。通过测定元素浓度和采样体积计算 $\text{PM}_{2.5}$ 中相应元素浓度。

1.2.4 富集因子

富集因子 (EF) 公式为:

$$\text{EF} = (C_{\alpha}/C_{\beta}) / (C_{\alpha 1}/C_{\beta 1})$$

式中, C_{α}/C_{β} : 颗粒物中元素与参考元素的比值, $C_{\alpha 1}/C_{\beta 1}$: 地壳中元素与参考元素的比值。

本研究选用地壳含量较多人为源干扰较少的 Al 为参考元素, 地壳元素浓度参考 Taylor 等^[27] 的研究。通过富集因子判断颗粒物来源^[28], 富集因子小于 10 说明这些元素主要来自地壳源; 富集因子介于 10 ~ 100, 说明这些元素出现不同程度的富集; 富集因子大于 100, 说明这些元素来自人为源。

1.2.5 因子分析

运用 SPSS 19.0.0 软件对数据进行因子分析。选取 $\text{PM}_{2.5}$ 中 16 种金属元素作为变量, 采用主成分分析法和最大方差法进行计算。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和气象条件

观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度, 温度, 相对湿度以及风向风速变化见图 1。采样期间无持续风向, 风速变化范围为 0 ~ 9.1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 平均风速为 1.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。温度变化范围为 -6.1 ~ 13.2℃, 平均温度 1.5℃。相对湿度变化范围为 0 ~ 84%, 平均湿度 31.9%。 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 121.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 有 20 d 超过国家环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 二级标准 (75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 占总天数的 67%。最高为 244.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是国家二级标准的 3.3 倍。

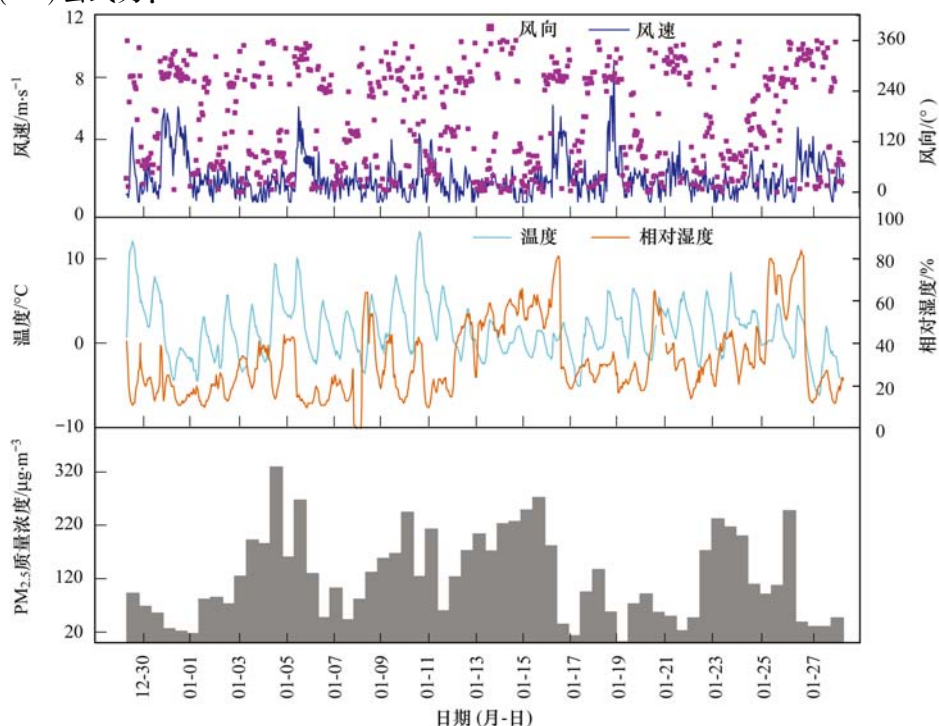


图 1 采样期间气象条件和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度

Fig. 1 Meteorological conditions and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration during sampling periods

参照国家环境空气质量标准(GB 3095-2012), 根据 PM_{2.5} 质量将空气质量浓度划分为 3 种污染条件(表 1)。采样期间总共发生 4 次重污染过程, 第一次是 1 月 3 ~ 5 日, PM_{2.5} 最高达到了 244.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。第二次是 1 月 8 ~ 10 日, PM_{2.5} 日均值最高达到了 205.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。第三次是 1 月 12 ~ 15 日, PM_{2.5} 日均值最高达到了 237.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。第四次是 1 月 22 ~ 25 日, PM_{2.5} 日均值最高达到了 208.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。对比气象条件, 发现与清洁天相比, 重污染过程中风速不断降低, 相对湿度明显升高。风速降低有利于形成稳定的大气环境, 污染物不易扩散^[29], 而高湿环境有利于非均向反应的发生, 能够促进二次颗粒物的生成^[30], 进一步加剧了污染程度。

表 1 PM_{2.5} 质量浓度范围和对应的空气质量

Table 1 Range of PM _{2.5} mass concentration and corresponding air quality			
PM _{2.5} 质量浓度范围 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<75	75 ~ 150	≥150
空气质量	优良	轻/中度	重度

2.2 元素浓度水平

北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度从高到低依次为 K、Ca、Fe、Al、Mg、Cu、Zn、Pb、Mn、V、As、

Co、Cr、Se、Cd 和 Ag, 16 种元素总和为 7386.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中 K、Ca、Fe、Al 和 Mg 等元素浓度较高, 占总量的 91.4%, 这与王姣等^[31]的研究结果相符。与北京历年冬季的观测结果(表 2)相比, 北京 2014 年冬季地壳元素浓度变化不大, 其中 Mg 和 Ca 较往年冬季高, 而主要来自人为源的污染元素 Zn、As 和 Pb 则呈下降趋势。然而, 尽管浓度下降, 但 As 的浓度仍为环境空气质量标准的 1.7 倍。与此相反, 本研究中 Cu 元素浓度则大幅上升, 是 2010 年的 5 倍, 这可能与北京近几年机动车保有量大幅上升, 来自机动车尾气和刹车磨损等的 Cu 增加有关。

对比北京、河南和广州这 3 个城市冬季 PM_{2.5} 中的金属元素(表 2), 地壳元素 Mg、Al 和 Ca 等北京与广州相比较, 但远低于河南。K 主要来自生物质燃烧^[32], 其浓度水平均表现为北京 < 广州 < 河南, 表明生物质燃烧对北京的贡献高于广州和河南。重金属元素 Co、Zn、As 和 Cd 都表现为北京低于河南或广州。As 在北京远低于河南, 但超过环境空气质量标准年平均值 6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Pb 元素广州最低, 北京次之, 河南较高, 3 个城市 Pb 浓度都低于环境空气质量标准季平均值 1 000 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 这可能与上述城市推广无铅汽油的使用有关。

表 2 主要城市冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度比较/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Metal elements concentration of PM _{2.5} in winter of major cities/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$					
重金属	北京 2014 年	北京 ^[33] 2010 年	北京 ^[34] 2002 年	河南 ^[35] 2014 年	广州 ^[36] 2014 年
Mg	506.5	96	210	1 220	
Al	810.8	412.2		3 260	305
K	2 372.4	2 776.4	2 500	500	700
Ca	1 738.3	703.5	1 340	6 380	200
V	16.2	12.9		130	9
Cr	7.7	18		140	9
Mn	58.8	49.8		90	34
Fe	1 323.1	1 051.8	1 380	1 500	353
Co	8.8			3	
Cu	185.2	38.3	50	50	37
Zn	185.3	332.2	480	640	225
As	10.6	41.1	50	100	
Se	5.3	53.0	130.0		20
Ag	0.5				
Cd	2.8			20	
Pb	154.3	112.7	160	400	77

北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度的日夜对比以及富集因子见表 3。与日间相比, 地壳元素在夜间普遍下降, Mg、Al、Ca 和 Mn 等元素浓度在夜间分别下降 46.5%、32.4%、6.7% 和 4.7%。人为源元素则有所上升, 其中 Cu、Pb、Ag、As 和 Cd 在夜间分别上

升 104.4%、40.1%、35.5%、36.7% 和 27.1%。这是由于北京冬季夜间风速很小, 大气层多为逆温, 混合层较低, 大气稳定度较强, 不利于土壤扬尘的形成。人为源主要来自交通, 燃煤和工业排放等, 夜间这些污染源排放的金属元素在稳定的大气条件下更容易

富集. K 和 Cr 两种元素在白天富集因子分别为 7.4 和 7.3,均小于 10,因而主要来自地壳源;但是到了夜间其浓度分别上升 35% 和 23%,并且富集因子均超过 10. 而 Ca 元素虽然在夜间有所下降,但是其富集因子却高于白天达到 12.3,表明这 3 种元素在夜间可能受到人为源的影响.

表 3 采样期间金属元素日夜浓度和富集因子/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 3 Concentration and enrichment factor of metal elements in daytime and nighttime during sampling periods/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

重金属	浓度		富集因子	
	白天	黑夜	日	夜
Mg	658.0	351.9	3.8	3.0
Al	963.0	651.1	1.0	1.0
K	1 967.7	2 656.5	7.4	14.8
Ca	1 875.6	1 750.2	9.0	12.4
V	1.6	1.8	1.5	2.4
Cr	6.8	8.4	7.3	13.2
Mn	51.1	48.7	5.3	7.4
Fe	1 336.0	1 328.4	3.3	4.8
Co	0.7	0.9	3.4	6.2
Cu	126.4	258.3	388.6	1 175.0
Zn	177.2	195.0	125.3	204.0
As	8.9	12.2	67.0	135.3
Se	5.0	5.7	1 483.9	2 461.1
Ag	0.4	0.5	129.4	259.3
Cd	2.3	2.9	2 267.4	4 263.2
Pb	127.1	178.0	363.1	752.5

表 4 为采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素在优良,轻/中度污染和重度污染天气条件下的浓度和富集因子. 总体来看,随着污染程度的加剧,16 种元素浓度均呈上升趋势,其总量在优良天、轻/中度污染和重度污染天气下分别为 5 083.0、6 723.4 和 10 131.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,从优良到重污染天气金属元素浓度上升 1 倍,但其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比例却逐渐降低,3 种天气下分别为 10.9%、5.8% 和 4.6%,这说明金属元素的富集不是 $\text{PM}_{2.5}$ 上升的主要原因. 此外,Al、Mg、Ca、Mn 和 Fe 等地壳元素浓度上升较缓,重度污染天与优良天的浓度比值范围为 1.2 ~ 1.8. 污染元素 Cu、Zn、As、Se、Ag 和 Cd 等上升较快,重度污染天与优良天的范围为 2.9 ~ 5.3. 污染元素在霾天上升幅度远高于地壳元素,这表明 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的升高有利于污染元素富集. 从富集因子的统计结果可以看出,主要来自人为源的元素在污染天气的富集因子远高于清洁天气. Cu 和 Pb 等元素在轻/中度污染天气下富集因子最高,到了重度污染天时其富集因子反而有所下降. 然而 Zn、As、Ag 和 Cd 这 4 种元素在重度污染天气时富集因子进一步上升,表明其来自人为源的贡献进一步加强.

表 4 采样期间不同污染条件下金属元素浓度和富集因子/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 4 Concentration and enrichment factor of metal elements in different pollution conditions during sampling periods/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

重金属	浓度			富集因子		
	优良	轻/中度	重度	优良	轻/中度	重度
Mg	444.5	477.7	589.4	3.1	4.1	3.4
Al	780.3	648.5	959.2	1.0	1.0	1.0
K	1 121.6	2 163.2	3 775.5	5.2	12.1	14.3
Ca	1 382.0	1 695.3	2 126.0	8.1	12.0	10.2
V	1.2	1.5	2.4	1.3	2.0	2.2
Cr	5.6	7.4	10.2	7.4	11.7	10.9
Mn	53.9	43.9	74.5	6.9	6.7	7.7
Fe	994.4	1 137.7	1 786.7	3.0	4.1	4.4
Co	22.1	0.7	1.2	127.0	4.8	5.8
Cu	88.5	207.4	265.7	335.9	947.2	820.5
Zn	60.6	170.0	321.2	52.9	178.6	228.1
As	3.3	10.2	18.2	30.3	113.0	136.5
Se	2.8	5.1	8.0	1 016.9	2 216.9	2 366.6
Ag	0.2	0.4	0.8	101.5	189.5	250.7
Cd	1.3	2.1	4.8	1 535.8	3 064.2	4 689.6
Pb	120.6	152.4	188.1	425.4	646.5	539.5

2.3 因子分析

选择 $\text{PM}_{2.5}$ 元素分析中 16 种主要元素 (Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd 和 Pb),以它们的质量浓度作为因子分析变量代入模型进行计算. 因子分析模块解析得到主成分

(PCA)分析法提取的因子共同度表、相关矩阵表、总方差解释表(相关系数矩阵 R 、特征值及相应特征向量)、因子初始载荷矩阵表和经极大方差旋转后所得的因子负载矩阵. 本文列出经方差极大旋转后的因子荷载(表 5),载荷值大于 0.6 标记为黑体

字. 由表 5 可知,北京市冬季节 PM_{2.5} 污染源主要有 3 类,因子占总方差的 76.7%.

表 5 北京冬季经方差极大旋转后的因子载荷矩阵

变量	因子负荷			提取后的 共同度
	1	2	3	
Mn	0.89	0.26	0.08	0.87
Ag	0.87	0.38	-0.08	0.90
K	0.82	0.51	0.04	0.94
Fe	0.80	0.24	0.31	0.79
V	0.77	-0.19	0.20	0.67
Se	0.77	0.34	0.02	0.71
Co	0.65	0.57	0.21	0.79
Cd	0.47	0.79	0.00	0.84
As	0.35	0.75	0.12	0.70
Cu	0.20	0.75	-0.10	0.61
Zn	0.59	0.74	0.01	0.89
Pb	-0.08	0.70	0.17	0.52
Cr	0.46	0.51	0.22	0.52
Al	0.17	-0.02	0.91	0.86
Mg	0.04	0.04	0.91	0.83
Ca	0.11	0.18	0.88	0.83
方差贡献	5.5	4.1	2.7	
方差贡献率/%	34.2	25.5	17.1	
累积方差贡献率/%	34.2	59.7	76.7	

第 1 类因子中载荷值较大的元素为 Mn、Ag、K、Fe、V、Se 和 Co,其中 K 为生物质燃烧排放尘的特征元素,Se、Ag 和 Co 为燃煤过程排放尘的特征元素^[37]. 因此因子 1 可能代表了燃煤和生物质燃烧的混合源,贡献率为 34.2%. 需要指出的是,该类因子中 Mn、V 和 Fe 这 3 种元素富集因子均低于 10,说明土壤类排放源可能对因子 1 也有部分贡献. 第 2 类因子中载荷较大的元素为 Cd、As、Cu、Zn 和 Pb. Cd 和 Zn 广泛应用于汽车轮胎的生产,并且会随着轮胎的磨损和老化暴露在环境中^[38,39],同时以往的研究还发现柴油和汽油车尾气中含有 Cu 和 Cr 元素^[40]. 说明该类因子与机动车有较强联系. 此外,因子 2 与 Pb 元素存在很高的相关性,由于汽油的无铅化,汽车尾气不再是 Pb 的主要来源,Pb 可能来自工业生产过程如矿物燃烧,冶金行业等的排放^[41],因此因子 2 可能代表了交通和工业排放的混合源,贡献率为 25.5%. 第 3 类因子与地壳元素 Al、Ca 和 Mg 等有很高的相关性,且这些元素的富集因子均小于 10,故可以认为该因子代表土壤类排放源. 与此同时,Ca 和 Mg 也广泛用于建筑材料^[42],同时也是道路扬尘的标志元素^[43]. 因此,因子 3 可能代表了包含土壤扬尘和建筑扬尘等在内的地面扬尘,贡献率为 17.1%.

3 结论

(1)北京冬季细颗粒物污染严重,观测期间 PM_{2.5} 平均质量浓度为 121.6 μg·m⁻³,67% 的天数 PM_{2.5} 日均值超过国家环境空气质量标准二级标准 (75 μg·m⁻³); 细颗粒物中的金属元素以 K、Ca、Fe、Al 和 Mg 等为主,占 16 种元素总量的 91.4%. 与北京历年冬季的金属元素观测结果相比,地壳元素浓度变化不大,除个别元素如 Cu 明显上升外,人为源元素均呈下降趋势.

(2)金属元素呈现明显的日夜变化特征. 相比白天,地壳元素 Mg、Al、Ca 和 Mn 等在夜间的浓度分别下降 46.5%、32.4%、6.7% 和 4.7%; 而人为源元素 Cu、Pb、Ag、As 和 Cd 则分别上升 104.4%、40.1%、35.5%、36.7% 和 27.1%,夜间主要来自人为源的金属元素进一步富集.

(3)随着污染程度的加剧,金属元素浓度总量随之上升,但其在 PM_{2.5} 中的比例却逐渐降低. 地壳元素浓度上升的幅度较缓,而人为源元素浓度上升幅度较大,同时人为源元素在污染天气下的富集因子远高于优良天,人为源对其的贡献进一步加强.

(4)因子分析结果显示北京城区冬季 PM_{2.5} 中金属元素主要来源于燃煤和生物质燃烧、交通和工业排放以及地面扬尘,贡献率分别为 34.2%、25.5% 和 17.1%.

参考文献:

[1] 王跃思,姚利,王莉莉,等. 2013 年元月我国中东部地区强霾污染成因分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, **44**(1): 15-26.
Wang Y S, Yao L, Wang L L, *et al.* Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China[J]. Science China Earth Sciences, 2014, **57**(1): 14-25.

[2] 朱佳雷,王体健,邢莉,等. 江苏省一次重霾污染天气的特征和机理分析[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(12): 1943-1950.
Zhu J L, Wang T J, Xing L, *et al.* Analysis on the characteristics and mechanism of a heavy haze episode in Jiangsu Province[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(12): 1943-1950.

[3] Pope III C A, Burnett R T, Thun M J, *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution[J]. JAMA, 2002, **287**(9): 1132-1141.

[4] Toon O B. How pollution suppresses rain[J]. Science, 2000, **287**(5459): 1763-1765.

[5] 陈仁杰, 阚海东. 雾霾污染与人体健康[J]. 自然杂志, 2013, **35**(5): 342-344.
Chen R J, Kan H D. Haze/Fog and human health; a literature

- review[J]. Chinese Journal of Nature, 2013, **35**(5): 342-344.
- [6] 贺泓, 王新明, 王跃思, 等. 大气灰霾成因与控制[J]. 中国科学院院刊, 2013, **28**(3): 344-352.
- He H, Wang X M, Wang Y S, *et al.* Formation mechanism and control strategies of haze in China [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2013, **28**(3): 344-352.
- [7] Saitoh K, Sera K, Hirano K, *et al.* Chemical characterization of particles in winter-night smog in Tokyo [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(3): 435-440.
- [8] Cao J J, Shen Z X, Chow J C, *et al.* Winter and summer PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, **62**(10): 1214-1226.
- [9] 刘珊, 彭林, 温彦平, 等. 太原市 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 396-401.
- Liu S, Peng L, Wen Y P, *et al.* Pollution characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} in Taiyuan [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 396-401.
- [10] 李丽娟, 温彦平, 彭林, 等. 太原市采暖季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4431-4438.
- Li L J, Wen Y P, Peng L, *et al.* Characteristic of elements in PM_{2.5} and health risk assessment of heavy metals during heating season in Taiyuan[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4431-4438.
- [11] Ghio A J, Stonehuerner J, Pritchard R J, *et al.* Humic-like substances in air pollution particulates correlate with concentrations of transition metals and oxidant generation [J]. Inhalation Toxicology: International Forum for Respiratory Research, 1996, **8**(5): 479-494.
- [12] Dreher K L, Jaskot R H, Lehmann J R, *et al.* Soluble transition metals mediate residual oil fly ash induced acute lung injury[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, 1997, **50**(3): 285-305.
- [13] Zhang F Y, Li L P, Krafft T, *et al.* Study on the association between ambient air pollution and daily cardiovascular and respiratory mortality in an urban district of Beijing [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2011, **8**(6): 2109-2123.
- [14] Esposito S, Galeone C, Lelii M, *et al.* Impact of air pollution on respiratory diseases in children with recurrent wheezing or asthma [J]. BMC Pulmonary Medicine, 2014, **14**(1): 130.
- [15] 范娇, 秦晓蕾, 薛晓丹, 等. 细颗粒物的免疫毒性研究进展[J]. 环境化学, 2013, **32**(2): 195-201.
- Fan J, Qin X L, Xue X D, *et al.* Research progress on the immunotoxicity of fine particulate matters [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(2): 195-201.
- [16] 王跃思, 姚利, 刘子锐, 等. 京津冀大气霾污染及控制策略思考[J]. 中国科学院院刊, 2013, **28**(3): 353-363.
- Wang Y S, Yao L, Liu Z R, *et al.* Formation of haze pollution in Beijing-Tianjin-Hebei region and their control strategies [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2013, **28**(3): 353-363.
- [17] 王跃思, 张军科, 王莉莉, 等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望[J]. 地球科学进展, 2014, **29**(3): 388-396.
- Wang Y S, Zhang J K, Wang L L, *et al.* Researching significance, status and expectation of haze in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Advances in Earth Science, 2014, **29**(3): 388-396.
- [18] 李璇, 聂滕, 齐珺, 等. 2013 年 1 月北京市 PM_{2.5} 区域来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1148-1153.
- Li X, Ni T, Qi J, *et al.* Regional source apportionment of PM_{2.5} in Beijing in January 2013 [J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1148-1153.
- [19] 程念亮, 张大伟, 陈添, 等. 2015 年北京市两次红色预警期间 PM_{2.5} 浓度特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2409-2418.
- Cheng N L, Zhang D W, Chen T, *et al.* Concentration characteristics of PM_{2.5} in Beijing during two red alert periods [J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2409-2418.
- [20] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京大气 PM_{2.5} 中微量元素的浓度变化特征与来源[J]. 环境科学, 2003, **24**(6): 33-37.
- Yang F M, He K B, Ma Y L, *et al.* Characteristics and sources of trace elements in ambient PM_{2.5} in Beijing [J]. Environmental Science, 2003, **24**(6): 33-37.
- [21] 张小玲, 赵秀娟, 蒲维维, 等. 北京城区和远郊区大气细颗粒 PM_{2.5} 元素特征对比分析[J]. 中国粉体技术, 2010, **16**(1): 28-34.
- Zhang X L, Zhao X J, Pu W W, *et al.* Comparison of elemental characteristics of suspended particles PM_{2.5} in urban and rural area of Beijing [J]. China Powder Science and Technology, 2010, **16**(1): 28-34.
- [22] 王志娟, 韩力慧, 陈旭峰, 等. 北京典型污染过程 PM_{2.5} 的特性和来源[J]. 安全与环境学报, 2012, **12**(5): 122-126.
- Wang Z J, Han L H, Chen X F, *et al.* Characteristics and sources of PM_{2.5} in typical atmospheric pollution episodes in Beijing [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, **12**(5): 122-126.
- [23] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 北京市大气颗粒物中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度及其化学组分的特征分析[J]. 环境化学, 2008, **27**(1): 117-118.
- [24] 于扬, 岑况, Norra S, 等. 北京市大气可吸入颗粒物的化学成分和来源[J]. 地质通报, 2012, **31**(1): 156-163.
- Yu Y, Cen K, Norra S, *et al.* Chemical composition and origin of atmospheric particulate matter in Beijing [J]. Geological Bulletin of China, 2012, **31**(1): 156-163.
- [25] Wang C F, Yang J Y, Ke C H. Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, **320**(2-3): 207-216.
- [26] Karthikeyan S, Joshi U M, Balasubramanian R. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter; evaluation of bioavailability[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, **576**(1): 23-30.
- [27] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995, **33**(2): 241-265.
- [28] Duce R A, Hoffman G L, Zoller W H. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? [J]. Science, 1975, **187**(4171): 59-61.
- [29] 赵晨曦, 王云琦, 王玉杰, 等. 北京地区冬春 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 418-427.

- Zhao C X, Wang Y Q, Wang Y J, *et al.* Temporal and spatial distribution of PM_{2.5} and PM₁₀ pollution status and the correlation of particulate matters and meteorological factors during winter and spring in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35** (2): 418-427.
- [30] Liu Z R, Hu B, Zhang J K, *et al.* Characteristics of aerosol size distributions and chemical compositions during wintertime pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 1-12.
- [31] 王姣, 王效科, 张红星, 等. 北京市城区两个典型站点 PM_{2.5} 浓度和元素组成差异研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32** (1): 74-80.
- Wang J, Wang X K, Zhang H X, *et al.* Comparison of PM_{2.5} concentrations and elemental compositions in two typical sites in Beijing urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32** (1): 74-80.
- [32] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 北京地区 PM_{2.5} 的成分特征及来源分析 [J]. *应用气象学报*, 2007, **18** (5): 645-654.
- Xu J, Ding G A, Yan P, *et al.* Componential characteristics and sources identification of PM_{2.5} in Beijing [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2007, **18** (5): 645-654.
- [33] Yu L D, Wang G F, Zhang R J, *et al.* Characterization and source apportionment of PM_{2.5} in an urban environment in Beijing [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, **13** (2): 574-583.
- [34] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001-2002 [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **355** (1-3): 264-275.
- [35] Feng J L, Yu H, Liu S H, *et al.* PM_{2.5} levels, chemical composition and health risk assessment in Xinxiang, a seriously air-polluted city in North China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016; 1-13, doi: 10.1007/s10653-016-9874-5.
- [36] Tao J, Zhang L M, Cao J J, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China-with emphasis on ship emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.175.
- [37] Duan J C, Tan J H, Wang S L, *et al.* Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing. [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24** (1): 87-94.
- [38] Councell T B, Duckenfield K U, Landa E R, *et al.* Tire-wear particles as a source of zinc to the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (15): 4206-4214.
- [39] Yeung Z L L, Kwok R C W, Yu K N. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2003, **58** (3): 339-346.
- [40] Shinggu D Y, Ogungbuaja V O, Barminas J T, *et al.* Analysis of street dust for heavy metal pollutants in Mubi, Adamawa State, Nigeria [J]. *International Journal of Physical Sciences*, 2007, **2** (11): 290-293.
- [41] Wang J, Guo P, Li X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles (SAP) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34** (10): 1900-1905.
- [42] Kuang C, Neumann T, Norra S, *et al.* Land use-related chemical composition of street sediments in Beijing [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2004, **11** (2): 73-83.
- [43] Al-Momani I F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37** (32): 4507-4515.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₂ ²⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)