

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

目次

近20年来中国PM _{2.5} 污染演变的时空过程	时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)
2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析	郑庆峰, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)
夏季大气PM _{2.5} 中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例	刘威杰, 石明明, 程敏, 黎莹, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)
呼包鄂地区冬季、夏季PM _{2.5} 污染特征	李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)
2019年元旦前后石家庄市重污染过程PM _{2.5} 污染特征及来源解析	周静博, 段青春, 王建国, 杨鹏, 刘煥武, 李梅, 靳伟 (39)
基于模型模拟的成都市PM _{2.5} 污染来源解析	许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)
北京市PM _{2.5} 中砷污染特征	石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段青春, 谭吉华, 陈荣志 (57)
夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析	易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)
安阳市大气PM _{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析	孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)
新乡市夏冬季节PM _{2.5} 稳定碳同位素特征分析	闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)
基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估	梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)
超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征	王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)
京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨	余益军, 孟晓艳, 王振, 周崑, 于红霞 (106)
安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析	杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)
长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响	王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)
华东典型城市非道路移动机械排气烟度	鲁君, 胡馨遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昀, 黄成 (133)
国内外储油库VOCs排放现状与标准分析	胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)
四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响	庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)
乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比	徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张昱, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)
长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素	汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)
巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征	沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)
城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例	田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)
典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估	陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)
长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估	李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)
白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析	汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益森 (224)
松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评价	王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟丰, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)
鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系	李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)
臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响	刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒峰, 潘杨 (253)
兰州市西固区儿童饮水重金属暴露与健康风险精细化评估	陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)
镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制	吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)
一硫代磷酸盐在介质上的吸附特征及机制	廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)
酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能	谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)
脱氮菌剂在低溶解性黑臭水体中氮代谢特征	赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)
宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及耐药基因	陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)
淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析	赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)
基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控	陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)
基于间歇饥饿的SNAD工艺运行	李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)
反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液	陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)
硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现	刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)
高频曝停下曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)
中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评价	向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起扬, 赖偲, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)
某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征	孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)
北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征	张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征	杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)
亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征	宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)
宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化	陈志浩, 覃云斌, 丁帮琛, 胡优优, 陈湜, 李正魁 (412)
秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响	王晶, 马丽娟, 刘泽华, 陆伟, 侯振安 (420)
基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析	黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)
塔里木盆地东南缘绿洲区土壤钾空间分布及农作物钾富集特征	陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)
广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征	马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)
不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响	张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)
不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响	栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪艺凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)
黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应	周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)
炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响	蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)
《环境科学》征订启事(89)	
《环境科学》征稿简则(97)	
信息(303, 329, 344)	

北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中砷污染特征

石绍萱^{1,2}, 杨艳蓉^{1,2}, 秦娟娟^{1,2}, 周雪明^{1,3*}, 段菁春³, 谭吉华^{1,2}, 陈荣志^{1,2}

(1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 本研究于2011年7月至2012年5月期间采集了北京市春夏秋冬4个季节的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 使用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)分析了样品中的总砷, 并使用高压液相色谱(HPLC)和氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)分析了样品中的As(Ⅲ)和As(V)。结果表明, 在采样期间, 北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中总As的平均浓度为 $(21.82 \pm 17.01) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 总As在春夏秋冬4个季节的平均浓度分别为 (16.62 ± 5.80) 、 (18.34 ± 9.00) 、 (21.49 ± 10.22) 和 $(29.52 \pm 27.97) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 呈现出冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季的季节变化特征。 $\text{PM}_{2.5}$ 中As(Ⅲ)和As(V)的平均浓度为 $(3.15 \pm 1.94) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(10.78 \pm 5.39) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。春夏秋冬四季As(Ⅲ)的平均浓度分别是 (5.42 ± 2.5) 、 (1.61 ± 0.51) 、 (2.88 ± 1.12) 和 $(3.27 \pm 1.23) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 表现出春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季的特征; 不同季节As(V)的平均浓度分别为夏 $[(13.57 \pm 13.34) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ > 秋 $[(12.75 \pm 6.54) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ > 冬 $[(8.68 \pm 3.57) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ > 春 $[(7.55 \pm 1.47) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$, 不同季节 $\text{PM}_{2.5}$ 中As(Ⅲ)的平均浓度都高于As(V), 这种季节特征可能是由季节扩散条件、排放源和大气氧化性的差异等造成, As(Ⅲ)/As(V)的季节变化也可以反映这些差异性, 不同季节As(Ⅲ)与As(V)的比值为春季(0.67) > 冬季(0.44) > 秋季(0.27) > 夏季(0.13)。As(Ⅲ)/As(V)与相对湿度(R_h)呈现出一定的负相关性, 表明高湿度条件可能不利于As(Ⅲ)转化成As(V)。As(Ⅲ)/As(V)和As(Ⅲ)与 Ca^{2+} 呈现出一定的正相关性, 表明土壤扬尘可能是As(Ⅲ)的重要来源。

关键词: 北京市; $\text{PM}_{2.5}$; As; As(V); As(Ⅲ); 污染特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)01-0057-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201905183

Chemical Characteristics of Arsenic in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing

SHI Shao-xuan^{1,2}, YANG Yan-rong^{1,2}, QIN Juan-juan^{1,2}, ZHOU Xue-ming^{1,3*}, DUAN Jing-chun³, TAN Ji-hua^{1,2}, CHEN Rong-zhi^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: This study assesses the chemical characteristics of As in aerosol $\text{PM}_{2.5}$ samples that were collected from July 2011 to May 2012 in Beijing, China. Total As, As(Ⅲ), and As(V) were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), high performance liquid chromatography (HPLC), and hydride generation atomic fluorescence (HG-AFS), respectively. The average concentrations of total As, As(Ⅲ) and As(V) over the entire sampling period were (21.82 ± 17.01) , (3.15 ± 1.94) , and $(10.78 \pm 5.39) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The average concentrations of total As, As(Ⅲ) and As(V) were (16.62 ± 5.80) , (18.34 ± 9.00) , (21.49 ± 10.22) , and $(29.52 \pm 27.97) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ during the spring, (5.42 ± 2.5) , (1.61 ± 0.51) , (2.88 ± 1.12) , and $(3.27 \pm 1.23) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ during the summer, and (7.55 ± 1.47) , (13.57 ± 13.34) , (12.75 ± 6.54) , and $(8.68 \pm 3.57) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ during the winter, respectively. The average concentrations of As(Ⅲ) in different seasons were higher than As(V) concentrations. Seasonal characteristics may be caused by seasonal differences in diffusion conditions, emission sources, and atmospheric oxidation. The ratios of average concentrations of As(Ⅲ)/As(V) were 0.67 in spring, 0.13 in summer, 0.27 in autumn, and 0.44 in winter. Ratios of As(Ⅲ)/As(V) were negatively correlated with relative humidity, which indicates that high humidity conditions may not have been favorable for the transformation of As(Ⅲ) into As(V). As(Ⅲ)/As(V) and As(Ⅲ) both showed positive correlations with Ca^{2+} , thereby indicating that soil dust may have been an important source of As(Ⅲ).

Key words: Beijing; $\text{PM}_{2.5}$; As; As(V); As(Ⅲ); pollution characteristics

$\text{PM}_{2.5}$ 是指空气动力学直径小于或等于 $2.5 \mu\text{m}$ 的大气颗粒物, 其粒径小而比表面积大, 可以吸附空气中的多种污染物^[1]。目前的研究结果显示, 大气中约有 75%~90% 的重金属分布在 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 可以通过呼吸作用进入人体肺部从而影响人体健康^[2]。

砷(As)不仅是一种有毒的环境污染物, 也是一种致癌物质, 且其毒性表现出遗传性^[3~6]。As 的毒性与其形态和浓度密切相关^[7], As(Ⅲ)的毒性高于

As(V), 无机砷毒性大于有机砷^[8]。As 广泛分布于空气、水、土壤和沉积物等环境介质中, 环境中 As 的来源主要有自然来源和人为活动来源, 其中人为

收稿日期: 2019-05-23; 修订日期: 2019-08-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0208900); 国家自然科学基金项目(41475116, 41675127)

作者简介: 石绍萱(1997~), 女, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: shishishaoxuan@163.com

* 通信作者, E-mail: zhousueming14@mails.ucas.ac.cn

活动约占全球大气砷来源的 57%,人为来源包括有色金属的生产、化石燃料与固体废弃物的燃烧和农药的使用等^[9~12]. $\text{PM}_{2.5}$ 中 As 可以借助 $\text{PM}_{2.5}$ 粒径的优势进入并滞留在人体,对人类健康造成极大危害. 我国 2009~2011 年间城市大气总悬浮物(TSP)中 As 含量平均值达 $130 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[10],中国除个别地区 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 As 的平均含量低于限制标准外,其他均超出我国现行环境空气质量标准(As 浓度参考限值 $6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[13].

目前大部分关于 As 的研究都集中在土壤和水环境,大气中砷污染的研究多集中于总量研究,价态分析方面的研究相对较少. Zwozdziak 等^[14]对欧洲污染热点城市的 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 进行了包括 As 在内的痕量元素分析,但并未讨论它们的价态; Thomaidis 等^[15]对雅典 $\text{PM}_{2.5}$ 中 As 的含量进行了表征,但并没有讨论不同价态砷的含量及其特征. Yang 等^[11]对北京大气总悬浮颗粒物中砷的含量和形态进行了研究,发现砷的含量在春季和秋季表现出相对较高的水平,且 As(V) 是大气总悬浮颗粒物中可提取 As 的主要部分,占 81%~99%; Sánchez-Rodas 等^[16]对西班牙南部的 PM_{10} 中 As、As(III) 和 As(V) 的含量进行了分析,研究发现 As 含量与天气条件存在一定的关系. 对于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中不同价态 As 含量的研究相对较少,而不同价态的 As 毒性不同,因此对大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 As 的价态和含量研究具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集地点位于北京市朝阳区中国环境科学研究院的大气楼楼顶 ($\text{N}40^{\circ}02'30.80''$, $\text{E}116^{\circ}25'6.44''$),仪器距地面 15 m. 如图 1 所示,采样点属于典型的城市背景,周围为住宅和办公混合区域,没有明显的工业区及局地污染源. 本研究使用 TE-6070(Thermo Scientific, USA)大流量采集器采集 $\text{PM}_{2.5}$,采样滤膜为石英纤维滤膜(Whatman, $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$),采样流量为 $1.13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. 采样时间为 2011 年 7 月至 2012 年 5 月,共采集了 15 个有效样品. 石英纤维滤膜采样前用铝膜包裹,放入 500°C 马弗炉中烘烤 4 h,以去除有机物质的影响,采样结束后将滤膜用铝箔包裹后置于冰箱(-20°C)保存.

1.2 分析测试方法

1.2.1 总 As 的分析测试方法

将采样膜放入消解罐中,用体积比为 3:1 的硝酸(BV-Ⅲ级)和过氧化氢(BV-Ⅲ级)混合液作为大气颗粒物样品的消解液,并用微波消解仪消解. 消解完成的样品溶液在 130°C 恒温条件下赶酸,赶酸完



图 1 采样点示意

Fig. 1 Sampling sites

成的样品经超纯水定容后通过 ICP-MS 检测.

1.2.2 As(III) 和 As(V) 的分析测试方法

取一定量的采样膜置于聚四氟乙烯管中,加入 $10 \text{ mL H}_3\text{PO}_4$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 超声提取 40 min,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,取 2 mL 过滤液,用流动相 A ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液)定容至 5 mL 待测. 另外,用流动相 A 稀释砷形态标准溶液得质量浓度为 1、5、25、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混标溶液. 使用 HPLC 和 HG-AFS 设备,控制色谱进样流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 $100 \mu\text{L}$,对样品进行测定,As(III) 检测限为 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,As(V) 检测限为 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.3 质量控制

测量背景污染空白(包括水空白和膜空白),本研究将砷的背景污染纳入考虑. 实际的砷浓度是测量的浓度减去两个空白(背景污染)值. 空白值非常低,通常低于或接近该检测方法的检测限.

2 结果与讨论

2.1 北京市砷的污染特征

2011 年 7 月至 2012 年 5 月期间,总 As 的平均质量浓度为 $(21.82 \pm 17.60) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,质量浓度范围为 $5.20 \sim 77.10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,是国家环境空气质量标准(GB 3095-2012) As 浓度限值($6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)的 3.64 倍,2002~2016 年间北京市总 As 浓度整体呈下降趋势(表 1). 与国内其他城市对比发现,太原大气颗粒物中总 As 浓度最高,达到 $197 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (2012 年 2 月);拉萨最低,为 $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (2007~2008 年).

从季节分布看,春夏秋冬 4 个季节总 As 的平均浓度分别为 (16.62 ± 5.80) 、 (18.34 ± 9.00) 、 (21.49 ± 10.22) 和 $(29.52 \pm 27.97) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,呈现出冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季的特征. 季节分布特征与 Tan

等^[17]的研究结果一致,造成这种季节特征的原因可能有两方面:一是季节扩散条件的不同,冬季辐射逆温频率高,湍流输送作用弱,不利于颗粒物的扩散;二是季节排放源的差异,大气中 As 主要来源有化石燃料燃烧、金属冶炼和杀虫剂使用^[9],秋冬季节 As 含量较高可能是由城市供暖燃煤增加所导致。

表 1 北京市 2002 ~ 2016 年间与国内其它城市大气颗粒物中 As 的质量浓度

Table 1 Mass concentrations of As in atmospheric particulate from 2002 to 2016 in Beijing and other cities in China

采样地点	采样时间(年-月)	样品类型	采样点类型	As/ng·m ⁻³	文献
北京	2011 ~ 2012	PM _{2.5}	城市	21.82	本研究
北京	2002	PM _{2.5}	城市	50	[18]
北京	2003	PM _{2.5}	城市	30	[19]
北京	2002 ~ 2003	PM _{2.5} 和 PM ₁₀	城市	38	[20]
北京	2006	PM _{2.5} 和 PM ₁₀	城市	15.47	[21]
北京	2007	PM _{2.5}	城市	64	[22]
北京	2008 ~ 2010	PM _{2.5}	城市	14.7	[23]
北京	2009-04 ~ 2010-01	PM _{2.5}	城市	11.6	[24]
北京	2010	PM _{2.5}	城市	41.1	[25]
北京	2011 ~ 2012	PM _{2.5}	城市	17.13	[26]
北京	2013	PM _{2.5}	城市	28	[27]
北京	2014	PM _{2.5}	城市	10.6	[28]
北京	2015	PM _{2.5}	城区及郊区	1.6	[29]
北京	2016	PM _{2.5}	城市	3.2	[30]
重庆	2013 春	PM _{2.5}	城市	14.67	[31]
苏州	2014	PM _{2.5}	城市	3	[32]
武汉	2011-07 ~ 2012-02	PM _{2.5}	城市	15.5	[33]
长沙	2009-06 ~ 2009-10	PM _{2.5}	城市	11.7	[34]
广州	2011	PM _{2.5}	城市	40	[35]
成都	2012 ~ 2014	PM _{2.5}	城市	83.8	[36]
济南	2014	PM _{2.5}	城市	10.04	[37]
鞍山	2014-10	PM _{2.5}	城市	30.8	[38]
南昌	2013 秋	PM _{2.5}	城市	10	[39]
南京	2013-03 ~ 2013-04	PM _{2.5}	城市	12.06	[40]
太原	2012-02	PM _{2.5}	城市	197	[41]
兰州	2012-12	PM _{2.5}	城市	22.48	[17]
厦门	2004-12 ~ 2005-07	PM _{2.5}	城市	7.0	[42]
南宁	2010	PM _{2.5}	城市	22.7	[43]
哈尔滨	2005-08、2005-10、2005-12、2006-04	PM ₁₀	城市	120.0	[44]
郑州	2005-08 ~ 2005-10	PM ₁₀	城市	185.2	[45]
拉萨	2007 ~ 2008	PM ₁₀	城市	1	[46]
上海	2004-04 ~ 2005-04	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 和 TSP	城市	30.8	[47]
大连	2005	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 和 TSP	城市	12.3	[48]
佛山	2001 ~ 2013	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 和 TSP	城市	96.9	[49]
深圳	2001 ~ 2013	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 和 TSP	城市	28.6	[49]
惠州	2001 ~ 2013	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 和 TSP	城市	16.3	[49]
沈阳	2005	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 和 TSP	城市	21	[48]

2.2 As(Ⅲ)和As(V)的污染水平

有研究表明As(Ⅲ)的毒性高于As(V),无机砷毒性大于有机砷,而实验表明本研究中的有机砷低于检测限. 2011 年 7 月至 2012 年 5 月期间 PM_{2.5} 中 As(Ⅲ)和As(V)的平均浓度分别为(3.15 ± 1.94) ng·m⁻³和(10.78 ± 5.39) ng·m⁻³,浓度范围分别为 0.90 ~ 7.50 ng·m⁻³和 4.00 ~ 22.20 ng·m⁻³(表 2),分别占 PM_{2.5} 中总 As 的 14.44% 和 49.4%.

与国外相比,葡萄牙、西班牙、希腊雅典、希

腊、西班牙南部和威尼斯等国家和城市采样点的总 As、As(Ⅲ)和As(V)浓度均低于 2011 年 7 月至 2012 年 5 月期间北京市的情况. González-Castanedo 等^[52]对西班牙南部的自然公园和城市地区 PM_{2.5} 中 As 相态含量的研究中,两个不同类型的采样点均表现出了As(V) > As(Ⅲ)含量的特点,结果与本研究一致. Huang 等^[54]对广州地区 7 ~ 8 月期间 PM_{2.5} 中 As 及其价态进行研究,结果显示As(Ⅲ)和As(V)的浓度分别为4.00 ng·m⁻³和15.53 ng·m⁻³,也表

表 2 北京市与国外城市 PM_{2.5} 中不同形态 As 的含量

Table 2 Concentrations of different forms of As in PM_{2.5} in Beijing and foreign cities

时间(年-月)	采样地点	采样点类型	As/ng·m ⁻³	As(Ⅲ)/ng·m ⁻³	As(V)/ng·m ⁻³	As(Ⅲ)/As(V)	文献
2011-07~2011-08	北京	城市	18.34	1.61	13.34	0.13	本研究
2011-09~2011-11	北京	城市	21.49	2.88	12.75	0.27	本研究
2011-12~2012-02	北京	城市	29.52	3.27	8.68	0.44	本研究
2012-03~2012-05	北京	城市	16.62	5.42	7.55	0.67	本研究
1994	葡萄牙锡尼什镇	城市	2.71	0.09	1.14	0.08	[50]
2001	西班牙韦尔瓦市	城市	6.4	0.9	5.0	0.18	[51]
2002	西班牙韦尔瓦市	城市	7.9	1.4	6.6	0.21	[51]
2003	希腊雅典	城市	0.79	—	—	—	[7]
2004~2006	希腊北部工业区	城市	1.90	0.20	1.90	0.11	[10]
2006~2007	西班牙南部	自然公园	10.1	0.2	6.6	0.03	[52]
2006~2007	西班牙南部	城市	16.4	0.4	14.3	0.03	[52]
2010	威尼斯	港口	2.0	—	—	—	[53]

现出As(V) > As(Ⅲ)的特点.

2.3 As(Ⅲ)和As(V)污染特征

春夏秋冬四季As(Ⅲ)的平均浓度分别是(5.42 ± 2.5)、(1.61 ± 0.51)、(2.88 ± 1.12)和(3.27 ± 1.23)ng·m⁻³,表现出春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季的特征;不同季节As(V)的平均浓度为夏[(13.57 ± 13.34)ng·m⁻³] > 秋[(12.75 ± 6.54)ng·m⁻³] > 冬[(8.68 ± 3.57)ng·m⁻³] > 春[(7.55 ± 1.47)ng·m⁻³],As(Ⅲ)与As(V)季节分布呈现出相反特征.造成这种季节特征的原因可能是季节扩散条件、排放源和大气氧化性的差异等,As(Ⅲ)/As(V)的季节变化也可以反映这些差异性.如表2与图2所示,2011年7月至2012年5月期间,As(Ⅲ)/As(V)的平均值为0.36,不同季节As(Ⅲ)与As(V)的比值为春季(0.67) > 冬季(0.44) > 秋季(0.27) > 夏季(0.13).宗雪梅等^[55]的研究认为北

京边界层大气臭氧浓度夏季最高,夏季As(Ⅲ)/As(V)比值最小说明PM_{2.5}中As(Ⅲ)氧化程度可能较高.春季As(Ⅲ)/As(V)最大,可能是由于春季的排放源中As(Ⅲ)来源较多和大气氧化性较弱.

2.4 As(Ⅲ)来源分析

人为源是大气中砷的最主要来源,包括化石燃料燃烧、金属冶炼和杀虫剂的使用等^[9].通过对13个样本数据进行相关性分析发现,As(Ⅲ)/As(V)和As(Ⅲ)与温度、风速、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、OC、EC、WSOC、WSOC/OC和PM_{2.5}均无显著相关性(图3和图4).As(Ⅲ)/As(V)与相对湿度(R_h)呈现出一定的负相关性,表明高湿度条件可能不利于As(Ⅲ)转化成As(V).As(Ⅲ)/As(V)和As(Ⅲ)与Ca²⁺呈现出一定的正相关性,表明As(Ⅲ)可能有土壤扬尘的来源.后向轨迹图显示2011年11月24日、2012年的3月20日和3月

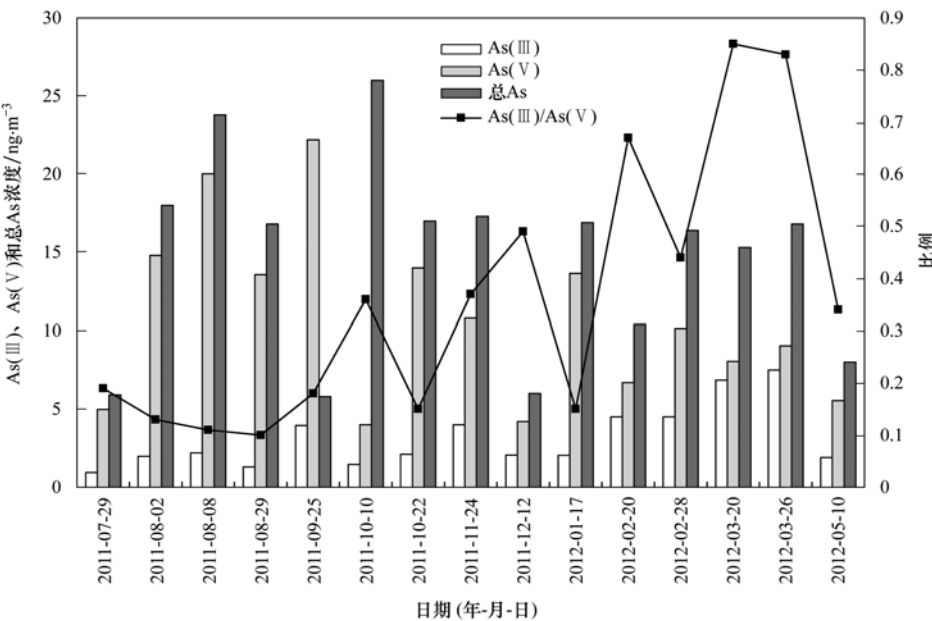


图 2 总 As、As(Ⅲ)和As(V) 的浓度变化

Fig. 2 Variation of total As, As(Ⅲ), and As(V) concentrations

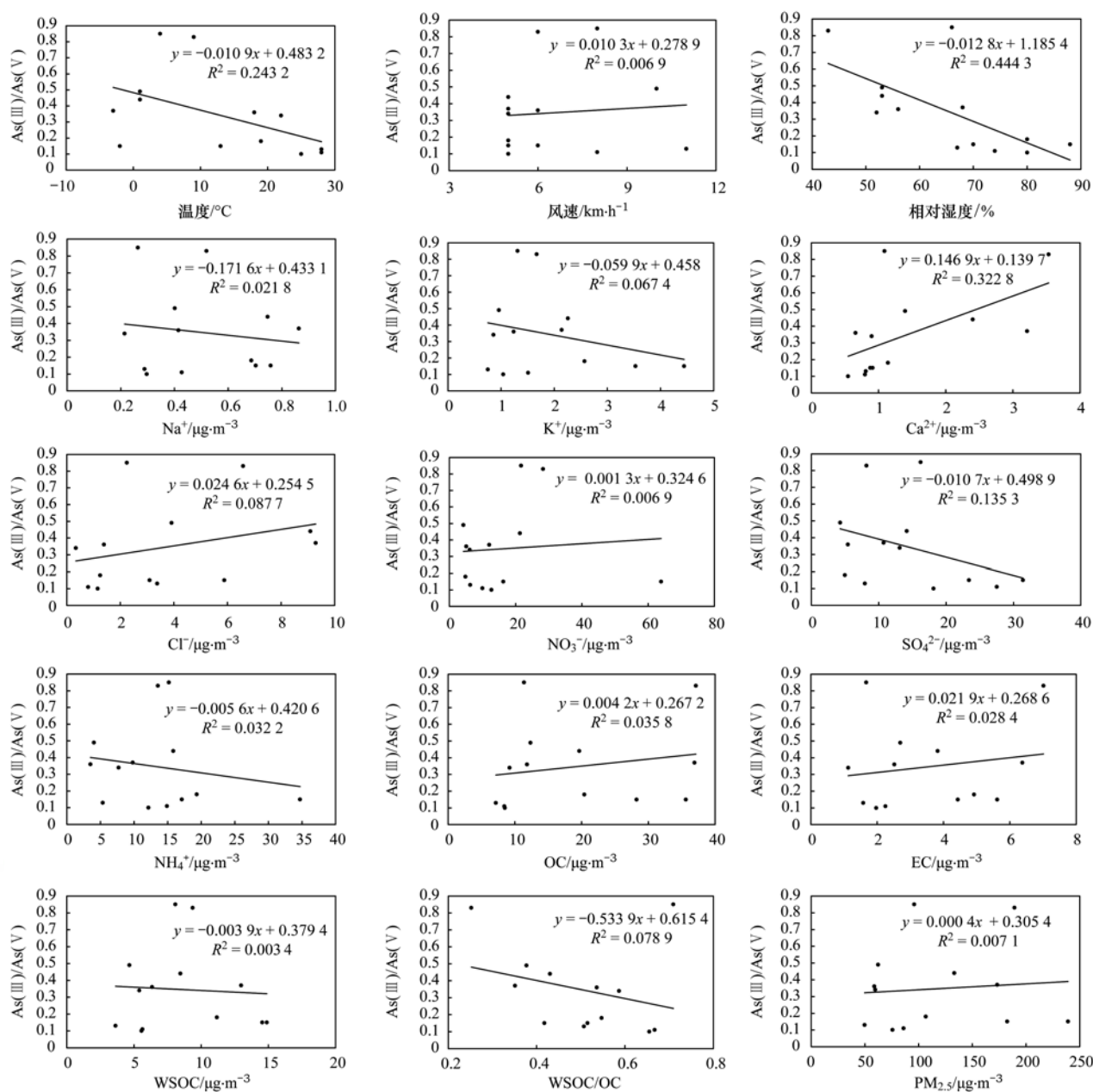


图3 As(Ⅲ)/As(Ⅴ)与温度、相对湿度、风速、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、OC、EC、WSOC、WSOC/OC和PM_{2.5}的相互关系

Fig. 3 Correlations between As(Ⅲ)/As(Ⅴ) and temperature, relative humidity, wind speed, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, OC, EC, WSOC, WSOC/OC, and PM_{2.5}

26日都受来自西北方向的内蒙古气团影响(图5),而这3d的As(Ⅲ)浓度都很高,分别为4.00、6.85和7.50 ng·m⁻³。西北方内蒙古草原较为干旱,沙漠与荒漠地带比较多,气团中输送的土壤扬尘可能是As(Ⅲ)的重要来源。

3 结论

(1) 采样期间总As的平均质量浓度为(21.82 ± 17.01) ng·m⁻³,质量浓度范围为5.20 ~ 77.10 ng·m⁻³,北京城区2002 ~ 2016年间As的质量浓度整体呈下降趋势。北京市PM_{2.5}中总As在夏秋冬春

四个季节的平均含量分别为(16.62 ± 5.80)、(18.34 ± 9.00)、(21.49 ± 10.22)和(29.52 ± 27.97) ng·m⁻³,呈现出冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季的季节性变化特征。

(2) PM_{2.5}中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)的平均含量为(3.15 ± 1.94) ng·m⁻³和(10.78 ± 5.39) ng·m⁻³,浓度范围分别为0.90 ~ 7.50 ng·m⁻³和4.00 ~ 22.20 ng·m⁻³,分别占PM_{2.5}中总As的14.44%和49.4%。

(3) 春夏秋冬四季As(Ⅲ)的平均含量分别是(5.42 ± 2.5)、(1.61 ± 0.51)、(2.88 ± 1.12)和(3.27 ± 1.23) ng·m⁻³,表现出春季 > 冬季 > 秋季 >

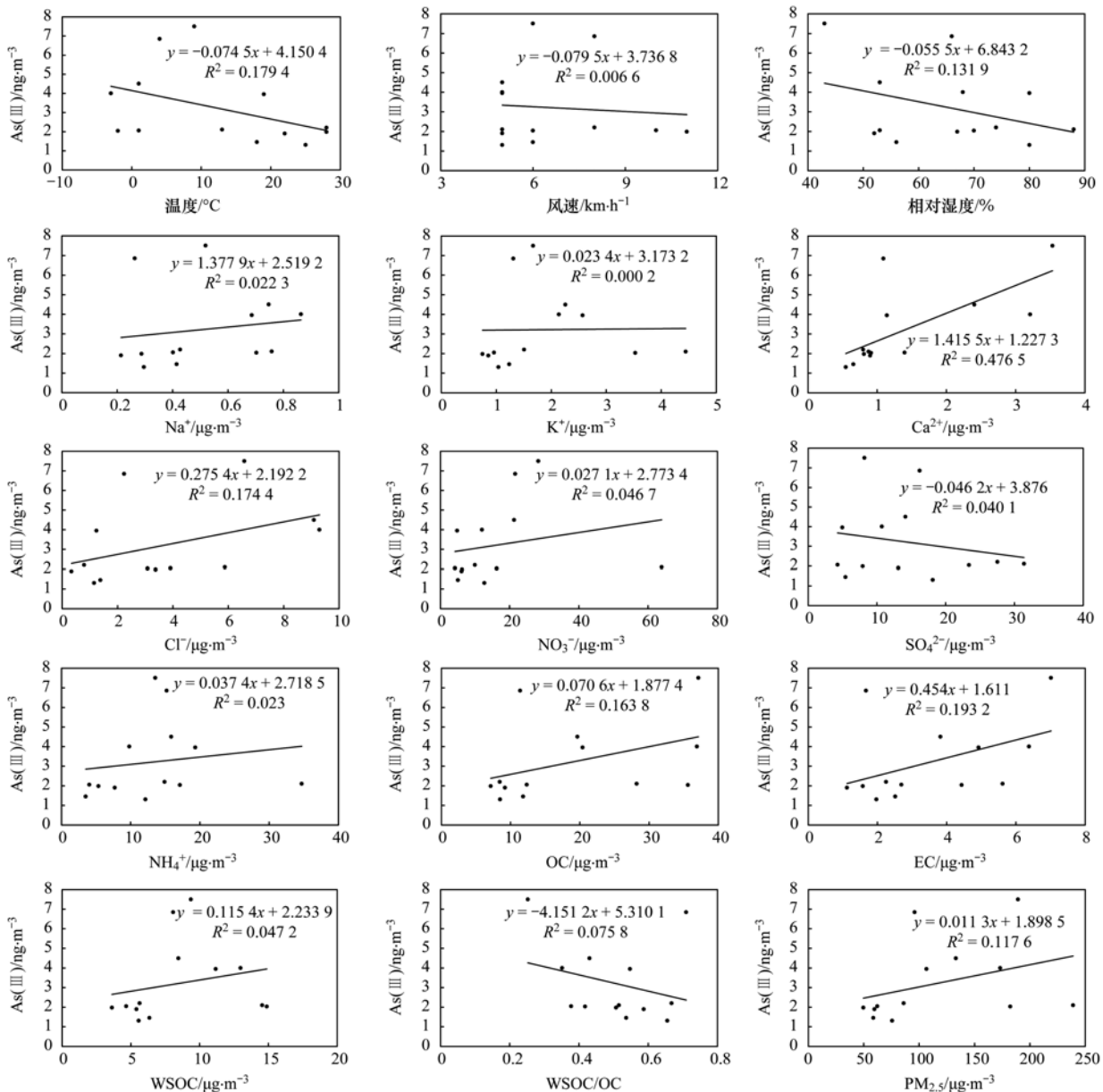


图4 As(III)与温度、相对湿度、风速、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、OC、EC、WSOC、WSOC/OC和 $\text{PM}_{2.5}$ 的相互关系

Fig. 4 Correlations between As(III) and temperature, relative humidity, wind speed, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OC, EC, WSOC, WSOC/OC, and $\text{PM}_{2.5}$

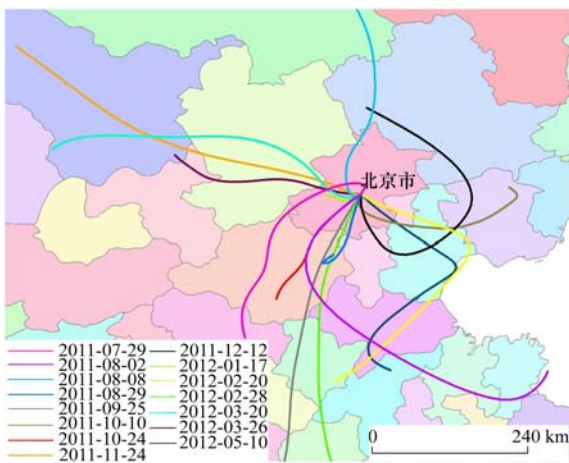


图5 2011年7月至2012年5月北京市后向轨迹图

Fig. 5 Backward trajectories for July 2011 to May 2012 in Beijing

夏季的特征. 不同季节 As(V) 的平均含量为夏 $[(13.57 \pm 13.34) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}] >$ 秋 $[(12.75 \pm 6.54) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}] >$ 冬 $[(8.68 \pm 3.57) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}] >$ 春 $[(7.55 \pm 1.47) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$. 季节扩散条件、排放源和大气氧化性的差异等可能是造成这种季节特征的原因.

(4) As(III)/As(V) 与相对湿度(R_h)呈现出一定的负相关性,表明高湿度条件可能不利于 As(III) 向 As(V) 转化. As(III)/As(V) 和 As(III) 与 Ca^{2+} 呈现出一定的正相关性,结合后向轨迹图与 As(III) 浓度变化,表明土壤扬尘可能是 As(III) 的重要来源.

参考文献:

- [1] 王丹君. 大气细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 污染源及防治措施[J]. 北方环境, 2013, 25(10): 147-149.
- [2] 戴塔根, 罗莹华, 梁凯. 重金属在不同粒径 PM_{10} 中的含量与

- 形态[J]. 地球科学与环境学报, 2006, **28**(4): 87-91.
- Dai T G, Luo Y H, Liang K. Contents and form of heavy metal in PM₁₀ of different diameters[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2006, **28**(4): 87-91.
- [3] Jomova K, Jenisova Z, Feszterova M, *et al.* Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease[J]. Journal of Applied Toxicology: JAT, 2011, **31**(2): 95-107.
- [4] Wu F C, Fu Z Y, Liu B J, *et al.* Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area[J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(18): 3344-3351.
- [5] Hughes M F, Beck B D, Chen Y, *et al.* Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective[J]. Toxicological Sciences, 2011, **123**(2): 305-332.
- [6] Joseph T, Dubey B, McBean E A. A critical review of arsenic exposures for Bangladeshi adults[J]. Science of the Total Environment, 2015, **527-528**: 540-551.
- [7] Hu H Y, Liu H, Chen J, *et al.* Speciation transformation of arsenic during municipal solid waste incineration[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, **35**(3): 2883-2890.
- [8] Sánchez-Rodas D, De La Campa A M S, Alsiofi L. Analytical approaches for arsenic determination in air: a critical review[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, **898**: 1-18.
- [9] Wang S L, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution[J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**(2-3): 701-721.
- [10] 徐章, 胡红云, 陈敦奎, 等. 垃圾焚烧飞灰中砷的赋存形态研究[J]. 工程热物理学报, 2015, **36**(9): 2071-2075.
- Xu Z, Hu H Y, Chen D K, *et al.* The study of arsenic speciation in municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, **36**(9): 2071-2075.
- [11] Yang G S, Ma L L, Xu D D, *et al.* Levels and speciation of arsenic in the atmosphere in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2012, **87**(8): 845-850.
- [12] 龚仓, 徐殿斗, 马玲玲. 大气颗粒物中砷及其形态的研究进展[J]. 化学通报, 2014, **77**(6): 502-509.
- Gong C, Xu D D, Ma L L. Research progress of occurrence and speciation of arsenic in atmospheric particles[J]. Chemistry, 2014, **77**(6): 502-509.
- [13] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- GB 3095-2012, Ambient air quality standard[S].
- [14] Zwozdziak A, Gini M I, Samek L, *et al.* Implications of the aerosol size distribution modal structure of trace and major elements on human exposure, inhaled dose and relevance to the PM_{2.5} and PM₁₀ metrics in a European pollution hotspot urban area[J]. Journal of Aerosol Science, 2017, **103**: 38-52.
- [15] Thomaidis N S, Bakeas E B, Siskos P A. Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM_{2.5} particles in the Athens atmosphere, Greece[J]. Chemosphere, 2003, **52**(6): 959-966.
- [16] Sánchez-Rodas D, De La Campa A M S, De La Rosa J D, *et al.* Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain[J]. Chemosphere, 2007, **66**(8): 1485-1493.
- [17] Tan J H, Zhang L M, Zhou X M, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **601-602**: 1743-1752.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(35): 5991-6004.
- [21] 崔蓉, 郭新彪, 邓芙蓉, 等. 大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子及元素分析[J]. 环境与健康杂志, 2008, **25**(4): 291-294.
- Cui R, Guo X B, Deng F R, *et al.* Analysis of water-soluble ions and elements in PM₁₀ and PM_{2.5} [J]. Journal of Environment and Health, 2008, **25**(4): 291-294.
- [22] 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.
- [23] Wu S W, Deng F R, Hao Y, *et al.* Chemical constituents of fine particulate air pollution and pulmonary function in healthy adults: the healthy volunteer natural relocation study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **260**: 183-191.
- [24] 陶俊, 张仁健, 段菁春, 等. 北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 411-417.
- Tao J, Zhang R J, Duan J C, *et al.* Seasonal variation of carcinogenic heavy metals in PM_{2.5} and source analysis in Beijing[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 411-417.
- [25] 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.
- [26] 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 等. 2011~2012 年北京大气 PM_{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4054-4060.
- Zhou X M, Zheng N J, Li Y H, *et al.* Chemical characteristics and sources of heavy metals in fine particles in Beijing in 2011-2012[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4054-4060.
- [27] 王秦, 陈曦, 何公理, 等. 北京市城区冬季雾霾天气 PM_{2.5} 中元素特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(6): 1441-1445.
- Wang Q, Chen X, He G L, *et al.* Study on Characteristics of elements in PM_{2.5} during Haze-Fog weather in winter in urban Beijing[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, **33**(6): 1441-1445.
- [28] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 876-883.
- Qiao B W, Liu Z R, Hu B, *et al.* Concentration characteristics and sources of trace metals in PM_{2.5} during wintertime in Beijing[J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 876-883.
- [29] 熊秋林, 赵文吉, 王皓飞, 等. 北京市春季 PM_{2.5} 中金属元素污染特征及来源分析[J]. 生态环境学报, 2016, **25**(7): 1181-1187.
- Xiong Q L, Zhao W J, Wang H F, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of metal elements in PM_{2.5} during spring in Beijing[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, **25**(7): 1181-1187.
- [30] Zhan Y, Johnson K, Norris C, *et al.* The influence of air cleaners on indoor particulate matter components and oxidative potential in residential households in Beijing[J]. Science of the

- Total Environment, 2018, **626**: 507-518.
- [31] 黄翠, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆主城区 PM_{2.5} 中金属元素组分特征分析[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2014, **31**(11): 93-97.
Huang C, Zhai C Z, Li L, *et al.* Analysis of the features of metal elements in PM_{2.5} of Chongqing main districts[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2014, **31**(11): 93-97.
- [32] 丁铭, 邹强, 李旭文. 苏州市区 PM_{2.5} 中元素污染特征[J]. 环境监测管理与技术, 2016, **28**(1): 32-35.
Ding M, Zou Q, Li X W. Characteristics of elements pollution in PM_{2.5} in Suzhou city[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, **28**(1): 32-35.
- [33] 张帆, 成海容, 王祖武, 等. 武汉大气 PM_{2.5} 中微量元素的污染特征和来源分析[J]. 武汉大学学报(工学版), 2012, **45**(6): 757-761.
Zhang F, Cheng H R, Wang Z W, *et al.* Pollution characteristics and sources analysis of trace elements in PM_{2.5} in Wuhan City[J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2012, **45**(6): 757-761.
- [34] 杨天智. 长沙市大气颗粒物 PM_{2.5} 化学组分特征及来源解析[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
Yang T Z. Chemical compositions and source apportionment of PM_{2.5} in Changsha[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [35] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [36] 杨怀金, 杨德容, 叶芝祥, 等. 成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4490-4503.
Yang H J, Yang D R, Ye Z X, *et al.* Characteristics of elements and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} at the southwest suburb of Chengdu in spring[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4490-4503.
- [37] Yin X X, Wang L H, Yu X J, *et al.* Arsenic accumulation and speciation of PM_{2.5} and relevant health risk assessment in Jinan, China[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2017, **26**(2): 949-954.
- [38] 栾孟孝, 姬亚芹, 王伟, 等. 鞍山市秋季大气 PM_{2.5} 中元素污染特征和来源分析[J]. 环境化学, 2016, **35**(10): 2197-2203.
Luan M X, Ji Y Q, Wang W, *et al.* Characteristic and sources of the polluted elements in PM_{2.5} during autumn of Anshan[J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(10): 2197-2203.
- [39] 林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 等. 南昌市秋季大气 PM_{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 35-40.
Lin X H, Zhao Y, Fan X J, *et al.* Enrichment characteristics and source analysis of metal elements in PM_{2.5} in autumn in Nanchang city[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 35-40.
- [40] 许悦, 王可, 刘雪梅, 等. 室内外 PM_{2.5} 中金属元素的污染特征及来源[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(4): 1257-1264.
Xu Y, Wang K, Liu X M, *et al.* Pollution characteristics and sources of metal elements in indoor and outdoor PM_{2.5}[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(4): 1257-1264.
- [41] 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.
- [42] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门市大气颗粒物化学元素特征[J]. 厦门科技, 2006, (3): 42-44.
- [43] 唐姣荣. 南宁市大气中重金属含量的测定研究[D]. 南宁: 广西大学, 2009.
Tang J R. Determination of heavy metals in atmospheric particulate of Nanning City[D]. Nanning: Guangxi University, 2009.
- [44] 袁春欢, 王琨, 师传兴, 等. 哈尔滨市空气中 PM₁₀ 的元素组成特征分析[J]. 环境保护科学, 2009, **35**(1): 1-3.
Yuan C H, Wang K, Shi C X, *et al.* Characteristics analysis of elements contained in air suspended particles in Harbin[J]. Environmental Protection Science, 2009, **35**(1): 1-3.
- [45] 李舒, 李艳丽, 骆强. 郑州市近地层不同高度大气气溶胶中元素组成及富集因子分析[J]. 现代农业科技, 2011, (2): 295-296, 299.
- [46] Cong Z Y, Kang S C, Luo C L, *et al.* Trace elements and lead isotopic composition of PM₁₀ in Lhasa, Tibet[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(34): 6210-6215.
- [47] Chen J M, Tan M G, Li Y L, *et al.* Characteristics of trace elements and lead isotope ratios in PM_{2.5} from four sites in Shanghai[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **156**(1-3): 36-43.
- [48] 余涛, 程新彬, 杨忠芳, 等. 辽宁省典型地区大气颗粒物重金属元素分布特征及对土地质量影响研究[J]. 地学前缘, 2008, **15**(5): 146-154.
Yu T, Cheng X B, Yang Z F, *et al.* Distributional characteristics of heavy metal elements in atmospheric particulate matter and their impact on land quality in Liaoning province[J]. Earth Science Frontiers, 2008, **15**(5): 146-154.
- [49] 谭吉华, 段菁春. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, **30**(2): 145-155.
Tan J H, Duan J C. Heavy metals in aerosol in China: pollution, sources, and control strategies[J]. Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013, **30**(2): 145-155.
- [50] Farinha M M, Šlejkovec Z, Van Elteren J T, *et al.* Arsenic speciation in lichens and in coarse and fine airborne particulate matter by HPLC-UV-HG-AFS[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2004, **49**(1-3): 343-353.
- [51] De La Campa A M S, De La Rosa J D, Sánchez-Rodas D, *et al.* Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(26): 6487-6495.
- [52] González-Castaneda Y, Sanchez-Rodas D, De La Campa A M S, *et al.* Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of the air quality of Doñana Natural Park (SW Spain)[J]. Chemosphere, 2015, **119**: 1296-1303.
- [53] Contini D, Belosi F, Gambaro A, *et al.* Comparison of PM₁₀ concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: an analysis of possible aerosol sources[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(11): 1954-1965.
- [54] Huang M J, Chen X W, Zhao Y G, *et al.* Arsenic speciation in total contents and bioaccessible fractions in atmospheric particles related to human intakes[J]. Environmental Pollution, 2014, **188**: 37-44.
- [55] 宗雪梅, 王庚辰, 陈洪滨, 等. 北京地区边界层大气臭氧浓度变化特征分析[J]. 环境科学, 2007, **28**(11): 2615-2619.
Zong X M, Wang G C, Chen H B, *et al.* Analysis on concentration variety characteristics of atmospheric ozone under the boundary layer in Beijing[J]. Environmental Science, 2007, **28**(11): 2615-2619.

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of PM _{2.5} Pollution Evolution in China in Recent 20 Years	SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, <i>et al.</i>	(1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016	ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, <i>et al.</i>	(14)
Characteristics and Sources of Elements in PM _{2.5} During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China	LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(23)
PM _{2.5} Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China	LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, <i>et al.</i>	(31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019	ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(39)
Modeling Studies of Source Contributions to PM _{2.5} in Chengdu, China	XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo	(50)
Chemical Characteristics of Arsenic in PM _{2.5} in Beijing	SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, <i>et al.</i>	(57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City	YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, <i>et al.</i>	(65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} of Anyang City	SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of PM _{2.5} in Summer and Winter Season in Xinxiang City	YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species	LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, <i>et al.</i>	(90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant	WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, <i>et al.</i>	(98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018	YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, <i>et al.</i>	(106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City	YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols	WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, <i>et al.</i>	(125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China	LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, <i>et al.</i>	(133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals	HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiaicol Aqueous •OH Oxidation: Effects of Initial Concentration	ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i>	(146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain	XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i>	(155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, <i>et al.</i>	(166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, JILILI Abuduwali, <i>et al.</i>	(173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years	TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, <i>et al.</i>	(183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea	CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, <i>et al.</i>	(194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River	LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i>	(213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake	WANG Jing-zhong, LIU Zhao, WEI Hao, <i>et al.</i>	(224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River	WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i>	(232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River	LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, <i>et al.</i>	(242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent	LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou	CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, <i>et al.</i>	(262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments	WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, <i>et al.</i>	(284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(II)	XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, <i>et al.</i>	(293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water	ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, <i>et al.</i>	(304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant	CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, <i>et al.</i>	(313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch	ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, <i>et al.</i>	(321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR	CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i>	(330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i>	(337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitrification-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter	CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, <i>et al.</i>	(345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitrification Function	LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, <i>et al.</i>	(353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge	ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i>	(360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China	XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, <i>et al.</i>	(368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant	MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, <i>et al.</i>	(377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils	ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, <i>et al.</i>	(385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation	DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Tian-hui, <i>et al.</i>	(394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils	SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, <i>et al.</i>	(403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshangang Lake	CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, <i>et al.</i>	(412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field	WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, <i>et al.</i>	(420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Jiulong River Basin Based on Positive Matrix Factorization	HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin	CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i>	(438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China	MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, <i>et al.</i>	(449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel	ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, <i>et al.</i>	(460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes	LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, <i>et al.</i>	(469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region	ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, <i>et al.</i>	(479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain	LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, <i>et al.</i>	(489)