

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

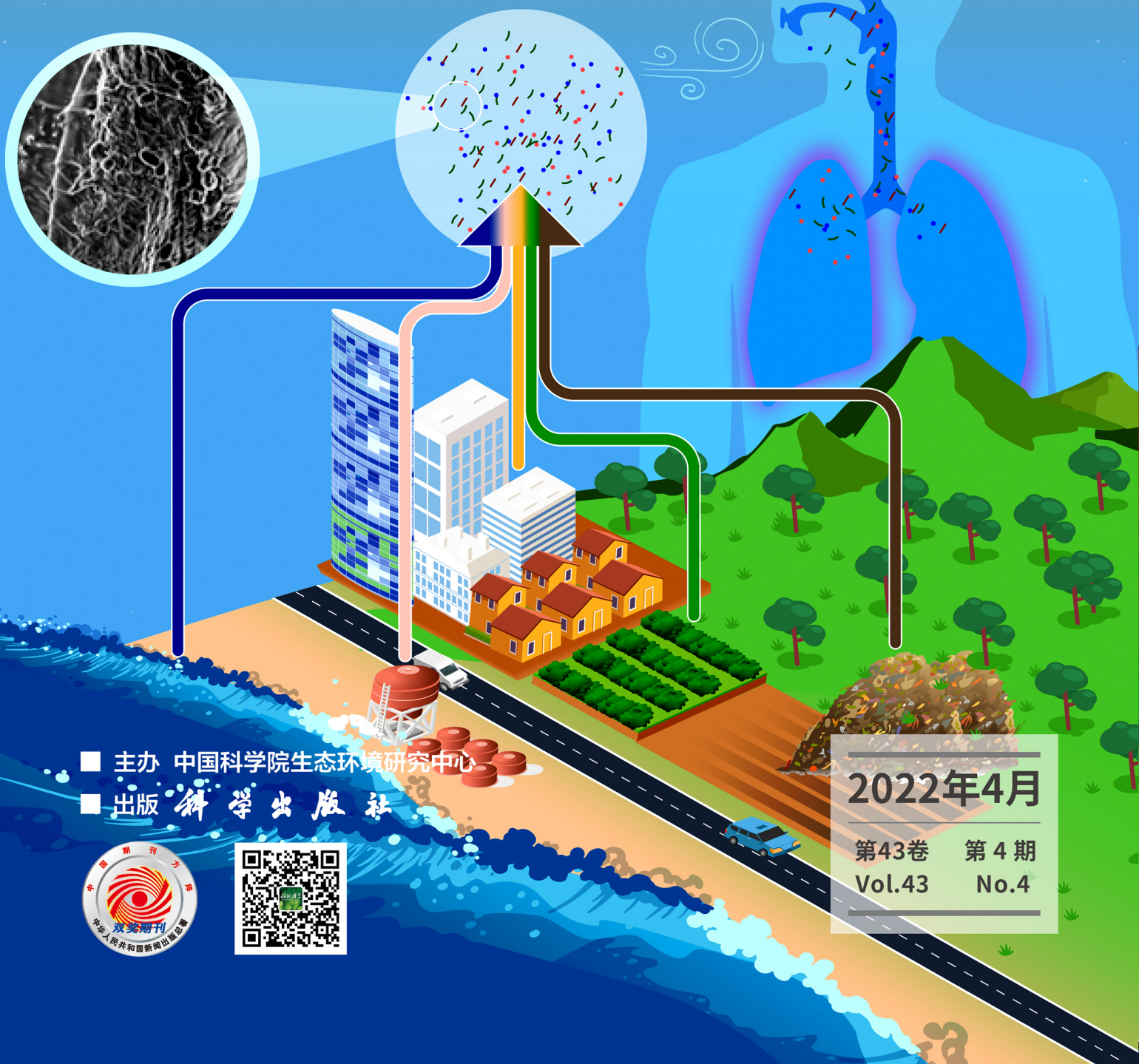
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年4月

第43卷 第4期
Vol.43 No.4

目次

2015~2019年河南省PM _{2.5} 时空特征与驱动因素分析	葛昱序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)
郑州市大气PM _{2.5} 中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据	曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)
宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析	杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)
上海城区PM _{2.5} 中有机组分及硝基芳香化合物分布特征	庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)
南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源	陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新峰, 盖鑫磊 (1738)
春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化	江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)
重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势	李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)
珠三角石化园区VOCs排放特征及影响评价	张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)
基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析	刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)
基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源	韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)
基于SOA和O ₃ 生成潜势的杭州市PM _{2.5} 和O ₃ 协同控制	林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)
超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响	王鹏程, 袁畅, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)
西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应	王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)
大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性	涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)
基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征	高宗源, 徐昶, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)
西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征	杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)
“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析	廖雅, 侯晓妹, 任晓红 (1853)
中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重	秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)
新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系	雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)
珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素	涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)
河套灌区浅层地下水NO ₃ ⁻ -N时空变化及驱动因素	袁宏颖, 杨树青, 张万峰, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)
盐城地区地下水溶质来源及其成因分析	王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)
白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义	王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)
东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素	陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)
松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性	程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)
区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响	高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)
南北水调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素	朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)
千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价	弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)
蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险	靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)
基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价	李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)
小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响	张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)
不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响	王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)
南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析	岳桢钰, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)
老化作用对微塑料吸附铅的影响及其机制	王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)
碳化泡沫负载Co ₃ O ₄ 活化过硫酸盐降解罗丹明B	王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)
低总氮浓度下Fe ²⁺ 促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮	郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)
污水管道增强通风作用下臭气气液传质特性	杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)
长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价	张义, 周心功, 曾晓敏, 冯娇, 刘玉荣 (2062)
中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义	王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)
贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素	张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)
地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征	王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)
矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价	王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)
农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价	朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)
安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析	陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)
方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果	任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)
伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响	张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)
我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性	刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)
地膜覆盖和生物炭添加对菜地N ₂ O排放的影响	胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)
氮肥运筹对稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)
松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性	王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)
棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响	周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)
pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响	马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)
生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响	张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)
有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)
九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征	黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)
碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望	刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)
《环境科学》征订启事(1929)	《环境科学》征稿简则(1975)
信息(1996, 2029, 2080)	

郑州市大气 PM_{2.5} 中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据

曲光辉^{1,2,3}, 孙俊苹⁴, 王申博^{1,2,3}, 姜楠^{2,3*}, 李利萍³, 刘洋³, 陈红阳^{2,3}, 马双良^{4*}

(1. 郑州大学化学学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001; 3. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001; 4. 河南省生态环境监测中心, 郑州 450004)

摘要: 为了研究城市大气 PM_{2.5} 中重金属的污染特征和来源, 于 2017 年的 7 月和 10 月及 2018 年的 1 月和 4 月, 利用在线金属分析仪对郑州市大气 PM_{2.5} 中的 21 种元素进行在线检测, 分析了重金属浓度变化; 通过富集因子、主成分分析和潜在源贡献等方法对重金属进行溯源; 采用环境健康风险评估模型评估其健康风险. 结果表明, K、Zn、Mn、Pb、Cu、As、Cr 和 Se 的浓度随污染等级的提高而增加; 富集因子和主成分分析法结果表明, 重金属主要来源为地壳源、混合燃烧源、工业源和机动车源; 雷达特征图表明, 地壳源主导的污染主要发生在春、冬两季, 混合燃烧源主导的污染主要发生在冬季; Pb、As 和 Ni 受汾渭平原、京津冀和河南南部的传输影响较大, Cd 受采样点西北部影响较大; As 对成年人和儿童均有显著致癌风险, Pb 和 Sb 对儿童存在显著非致癌风险.

关键词: 污染特征; 富集因子 (EFs); 潜在源贡献 (PSCF); 主成分分析 (PCA); 雷达特征图

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-1706-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106146

Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM_{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data

QU Guang-hui^{1,2,3}, SUN Jun-ping⁴, WANG Shen-bo^{1,2,3}, JIANG Nan^{2,3*}, LI Li-ping³, LIU Yang³, CHEN Hong-yang^{2,3}, MA Shuang-liang^{4*}

(1. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 4. Ecological Environment Monitoring Center of Henan Province, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: In order to study the pollution characteristics and sources of heavy metals in urban atmospheric PM_{2.5}, 21 elements in atmospheric PM_{2.5} in Zhengzhou City were detected using an online metal analyzer during July and October 2017 and January and April 2018, and the changes in heavy metal concentrations were analyzed. Heavy metals were traced by enrichment factors, principal component analysis, and potential source function. The US EPA risk assessment model was used to assess their health risks. The results showed that: the concentrations of K, Zn, Mn, Pb, Cu, As, Cr, and Se increased with the increase in pollution level. The results of enrichment factors and principal component analysis showed that the main sources of heavy metals were crust, mixed combustion, industry, and motor vehicles. The characteristic radar charts showed that the pollution dominated by crustal sources mainly occurred in spring and winter, whereas the pollution dominated by mixed combustion sources mainly occurred in winter. Pb, As, and Ni were greatly affected by the transport of a fen nutrient-laden plain, Beijing-Tianjin-Hebei, and southern Henan, whereas Cd was greatly affected by the northwest region of the sampling site. As presented a significant carcinogenic risk in both adults and children, whereas Pb and Sb presented a significant non-carcinogenic risk in children.

Key words: pollution characterization; enrichment factors (EFs); potential source contribution function (PSCF); principal component analysis (PCA); characteristic radar chart

细颗粒物具有粒径小, 比表面积大和滞空时间长的特征^[1], 能够跨区域长距离传输^[2], 对人体健康^[3]、环境质量^[4,5] 和经济发展^[6] 产生不利影响. 重金属在 PM_{2.5} 中属于微量元素^[7], 虽然占比低^[8,9], 但其能够通过皮肤接触、呼吸系统和消化系统等进入人体, 造成人体机能障碍和损伤^[10,11]. 有研究证实: 长期暴露在高浓度的 As、Cd、Cr 和 Ni 等元素中会造成人体器官癌变^[12,13], 除了健康风险之外, 过渡金属元素还能催化化学反应, 例如: 过渡金属催化氧化气溶胶表面的二氧化硫是生成硫酸盐的主要途径^[14].

国内外对 PM_{2.5} 中重金属元素进行了广泛研究.

Kulshrestha 等^[15] 的研究分析了阿格拉城乡环境中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中金属浓度及季节变化; Kermani 等^[16] 的研究分析了德黑兰 PM_{2.5} 中重金属污染特征并对其进行健康风险评估. Duan 等^[17] 的研究发现, 金属元素可以作为示踪剂来确定颗粒物的污染源. 闫广轩等^[18,19] 开展了郑州市 2016 年重金属浓度特征、来源解析和健康风险评估的研究.

收稿日期: 2021-06-18; 修订日期: 2021-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(52170117); 河南省重点研发与推广专项(212102310065); 国家重点研发计划项目(2017YFC0212403)

作者简介: 曲光辉(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物, E-mail: 2798305468@qq.com

* 通信作者, E-mail: jiangn@zzu.edu.cn; 573537681@qq.com

以往的研究大多集中在 24 h 或 12 h 分辨率的传统离线膜采样分析,不能反映每个化学成分的小时变化,而高时间分辨率的监测数据不仅可以更好地捕捉元素含量的时间变化,还有助于更好地了解霾与金属元素相关的催化反应^[20]. 使用较长的实验周期和较高时间分辨率数据更有利于获得稳定准确的源分辨率结果^[21].

因此,本研究采用高时间分辨率的观测方法,于 2017 年和 2018 年的典型月份,对郑州市 PM_{2.5} 中重金属进行了高分辨率(1 h)的持续观测,分析了金属元素的浓度水平和变化规律,以期为进一步研究霾的化学过程提供数据基础;运用多种来源解析方法,识别了无机元素的污染源,这对大气金属污染防治有着十分现实的意义;首次运用雷达特征图识别了郑州市重金属污染类型及时间分布特征,确定了不同季节金属污染的主导类型;并对有毒金属进行了健康风险评估.

1 材料与方法

1.1 采样时间及点位

采样时间段为 2017 年 7 月、10 月和 2018 年 1 月、4 月典型月份,分别代表夏、秋、冬和春四季. 每天连续采样 24 h. 采样地点为郑州大学新校区(34°48'N; 113°31'E)河南省资源与材料工业研究院协同创新六楼,周围空旷,无高大建筑物及大型工厂,临近西四环和科学大道,车流量较大.

采用美国 Cooper Environment Services 公司的 Xact-625 型环境空气多金属在线分析仪. 利用采样泵,将大气中的颗粒物经切割头捕集到 Teflon 滤带,使用 X-ray 荧光分析方法,分析样品中金属的含量. 每天 00:00 进行自动校准,以及检测仪器的稳定性. 该仪器的具体参数、日常操作和调试见文献^[22, 23].

1.2 数据处理方法

1.2.1 雷达特征图

雷达特征图以监测数据为基础,通过数学算法消除浓度差异和组分谱特征,是反映污染特征差异的方法. 将某一时刻金属元素的污染特征与年平均污染特征进行对比,用来判断某元素主导的污染时刻. 进一步确定大气中金属污染类型.

为了解决各种金属元素浓度差异大而忽略微量元素变化特征的问题,将严重污染下各元素的日浓度除以该年的年均元素浓度,得到不同金属元素的日特征值,相关描述和计算方法^[24]如下.

步骤一:归一化成分谱.

$$Z_{ij} = c_{ij} / \sum_{j=1}^n c_{ij} \quad (1)$$

式中, Z_{ij} 为 i 时间第 j 种污染物归一化成分谱; c_{ij} 为 i 时间第 j 种污染物原始质量浓度, ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$).

步骤二:特征值.

$$\text{CV}_{ij} = Z_{ij} / \bar{Z}_j \quad (2)$$

式中, CV_{ij} 为 i 时间第 j 种污染物的特征值, $\bar{Z}_j$ 为一定时期第 j 种污染物的归一化值的平均值, Z_{ij} 为 i 时间第 j 种污染物归一化值.

步骤三:上、下限值计算.

上限为一定时期平均污染特征成分谱的均值加上其标准差与该污染特征成分谱的均值的比值,数值大于 1,其计算公式为:

$$\text{Max}_j = (\bar{Z}_j + S_j) / \bar{Z}_j \quad (3)$$

下限为一定时期平均污染特征成分谱的均值减去其标准差与该污染特征成分谱的均值的比值,数值小于 1,其计算公式为:

$$\text{Min}_j = (\bar{Z}_j - S_j) / \bar{Z}_j \quad (4)$$

1.2.2 健康风险评价

大气中 PM_{2.5} 中的有毒元素主要通过:皮肤接触、呼吸摄入和摄食暴露这 3 种途径进入人体. 本研究采用 US EPA 推荐的健康风险评估模型,评估环境空气 PM_{2.5} 中有毒重金属健康风险. 不同途径暴露剂量公式如下:

$$\text{DAD}_{\text{dermal}} = \text{CA} \times \frac{\text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS}}{\text{BW}} \times \frac{\text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT}} \times \text{CF} \quad (5)$$

$$\text{EC}_{\text{inh}} = \text{CA} \times \frac{\text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT}_{\text{inh}}} \quad (6)$$

$$\text{CDI}_{\text{ingest}} = \text{CA} \times \frac{\text{IngR}}{\text{BW}} \times \frac{\text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT}} \times \text{CF} \quad (7)$$

式中, CA 为元素的 95% UCL (upper confidence limit, 置信上限); 式(5) ~ (7) 中具体参数及物理意义详见表 1.

利用致癌风险 CR (carcinogenic risks) 和非致癌危害商 HQ (hazard quotient) 分别对 PM_{2.5} 中有毒元素的致癌风险和非致癌风险进行量化, 计算公式如下:

$$\text{HQ} = \frac{\text{CDI}_{\text{ingest}}}{\text{RfD}_o} = \frac{\text{DAD}_{\text{dermal}}}{\text{RfD}_o \times \text{GIABS}} = \frac{\text{EC}_{\text{inh}}}{\text{RfC}_i \times 1000} \quad (8)$$

$$\text{CR} = \text{CDI}_{\text{ingest}} \times \text{SF}_o = \text{DAD}_{\text{dermal}} \times (\text{SF}_o / \text{GIABS}) = \text{IUR} \times \text{EC}_{\text{inh}} \quad (9)$$

$$\text{HI} = \sum_{i=1}^n \text{HQ}_i \quad (10)$$

式中, HI 为某种污染物在多种暴露途径下的非致癌

风险指数, RfD。为经口摄入参考剂量 $[\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}]$, RfC_i 为呼吸参考量 $(\text{ng}\cdot\text{m}^{-3})$, GLABS 为肠胃吸收率, SF₀ 为通过呼吸暴露的致癌斜率系数 $[\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}]$, IUR (inhalation unit risk) 为吸入量 $(\text{m}^3\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1})$. 模型中各参数的取值均来自美国环保部署推荐的健康风险手册^[25~29].

表 1 模型参数取值
Table 1 Model parameters

参数	物理意义	取值		单位
		儿童	成年人	
ET	日暴露频率	8	6	$\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$
EF	年暴露频率	350	350	$\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$
ED	暴露年限	6	24	a
BW	平均质量	15	59	kg
CF	转换因子	10^{-6}	10^{-6}	$\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}$
SA	皮肤暴露表面积	2 800	3 300	cm^2
AF	皮肤附着因子	0.2	0.2	$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
IngR	手口的摄食量	200	50	$\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$
ABS	皮肤吸收因子	Cd: 0.001; As: 0.03; others: 0.01		
AT	平均暴露时间/d	非致癌 ED×365; 致癌 74×365		

表 2 四季元素浓度对比/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Comparison of seasonal concentration of elements/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

元素	夏	秋	冬	春	平均值
Al	501.1±420.4	801.1±787.5	1 080.3±999.3	2 563.0±2 836.8	1 272.7±1 787.5
Si	557.9±512.9	834.2±1 000.6	948.1±892.7	5 845.0±8 366.9	2 117.0±4 874.1
K	357.5±171.8	580.9±372.8	1 084.2±761.5	900.7±664.8	749.9±620.7
Ca	563.1±528.2	758.4±892.6	761.6±685.5	1 910.7±1 811.6	1 020.1±1 240.7
V	0.6±0.6	0.8±1.0	0.8±1.0	2.4±2.8	1.2±1.8
Cr	5.0±8.8	7.1±8.7	10.2±14.8	7.7±7.3	7.7±10.5
Mn	25.3±30.6	56.9±53.7	79.9±64.6	76.9±71.3	61.6±61.8
Fe	396.3±352.1	750.9±622.8	890.7±647.4	1 711.4±1 600.5	965.2±1 065.5
Ni	2.7±13.1	2.2±5.4	2.6±11.7	2.2±3.6	2.4±9.1
Cu	6.6±7.2	19.4±26.5	22.3±24.8	18.4±30.7	17.2±25.3
Zn	68.3±81.6	160.6±165.9	194.6±171.0	151.2±180.4	147.9±163.9
Ga	1.5±4.8	10.1±61.2	4.6±12.3	5.4±14.4	5.7±33.5
As	10.2±4.5	19.4±16.4	22.0±17.0	15.5±12.9	17.2±14.6
Se	4.3±2.4	5.8±4.2	7.2±5.8	4.9±3.9	5.6±4.46
Pd	5.7±4.6	5.4±4.3	3.7±4.1	4.8±4.4	4.9±4.4
Ag	1.3±1.0	1.3±1.0	1.4±1.3	1.3±1.1	1.3±1.1
Cd	1.4±0.7	1.6±1.2	2.1±4.1	1.6±1.6	1.7±2.4
Sn	2.7±2.0	3.1±2.5	4.0±10.5	3.2±5.7	3.3±6.3
Sb	3.2±1.9	3.4±2.5	3.4±2.5	5.2±39.9	3.8±20.5
Ba	5.5±5.2	10.4±12.5	9.0±9.5	19.4±18.4	11.4±13.6
Pb	23.0±18.7	62.2±54.1	88.8±71.4	49.4±58.2	57.7±60.1

织标准($6.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)和《环境空气质量标准》(GB 3095-2012, $6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)的 2.6 倍和 2.8 倍. 过量的 Mn 会损害人类的神经、免疫和生殖系统. 观测期间 Mn 的均值为 $(61.6\pm61.8)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012, $6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)的 10 倍.

2.1.2 重金属节假日与工作日期间小时变化

为了更好地观察重金属(Ni、Cr、Cd、Ag、Cu、Pb、Mn 和 Sb)节假日和工作日小时变化, 本研究将这 8 种元素分为 A 和 B 两组进行观察, 结果如图 1

2 结果与讨论

2.1 元素的浓度变化

2.1.1 元素四季质量浓度变化

表 2 介绍了 21 种元素质量浓度, Al、Si、K 和 Ca 占了总元素质量浓度的 80%, 地壳元素浓度明显高于痕量金属. Ca、Si、Al 和 Fe 的浓度在春季最高, 分别为 $(1\,910.7\pm1\,811.6)$ 、 $(5\,845.0\pm8\,366.9)$ 、 $(2\,563.0\pm2\,836.8)$ 和 $(1\,711.4\pm1\,600.5)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 说明采样点位在春季受沙尘天气的影响较大. K、Mn、Cu、As、Se 和 Sn 在冬季的浓度最高. K 主要来源于生物质燃烧, 表明采样点位在冬季较其他季节更受生物质燃烧的影响. Mn、Pb、As 和 Sb 元素呈现出秋、冬高的特点, 而这几种重金属元素是燃煤源的示踪物, 秋冬季燃煤采暖加重了大气污染. As 是最危险的致癌元素之一, 观测期间的均值为 $(17.2\pm14.6)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 为世界卫生组织

所示. 两组重金属元素节假日与工作日小时浓度变化趋势一致; A 组元素(Cr 和 Ni)浓度工作日高于节假日, 这两种重金属会在冶金过程中产生, 说明工作日期间冶金等工业排放高于节假日; 从折线图可以看出 A 组(Ni、Cr、Cd 和 Ag)节假日与工作日的浓度变化呈正弦波动, 这可能是连续的工业排放和边界层高度变化引起的^[30]; B 组与机动车相关的元素(Cu、Pb、Mn 和 Sb)节假日和工作日浓度的峰值处于 06:00~10:00 之间, 这段时间是郑州市车

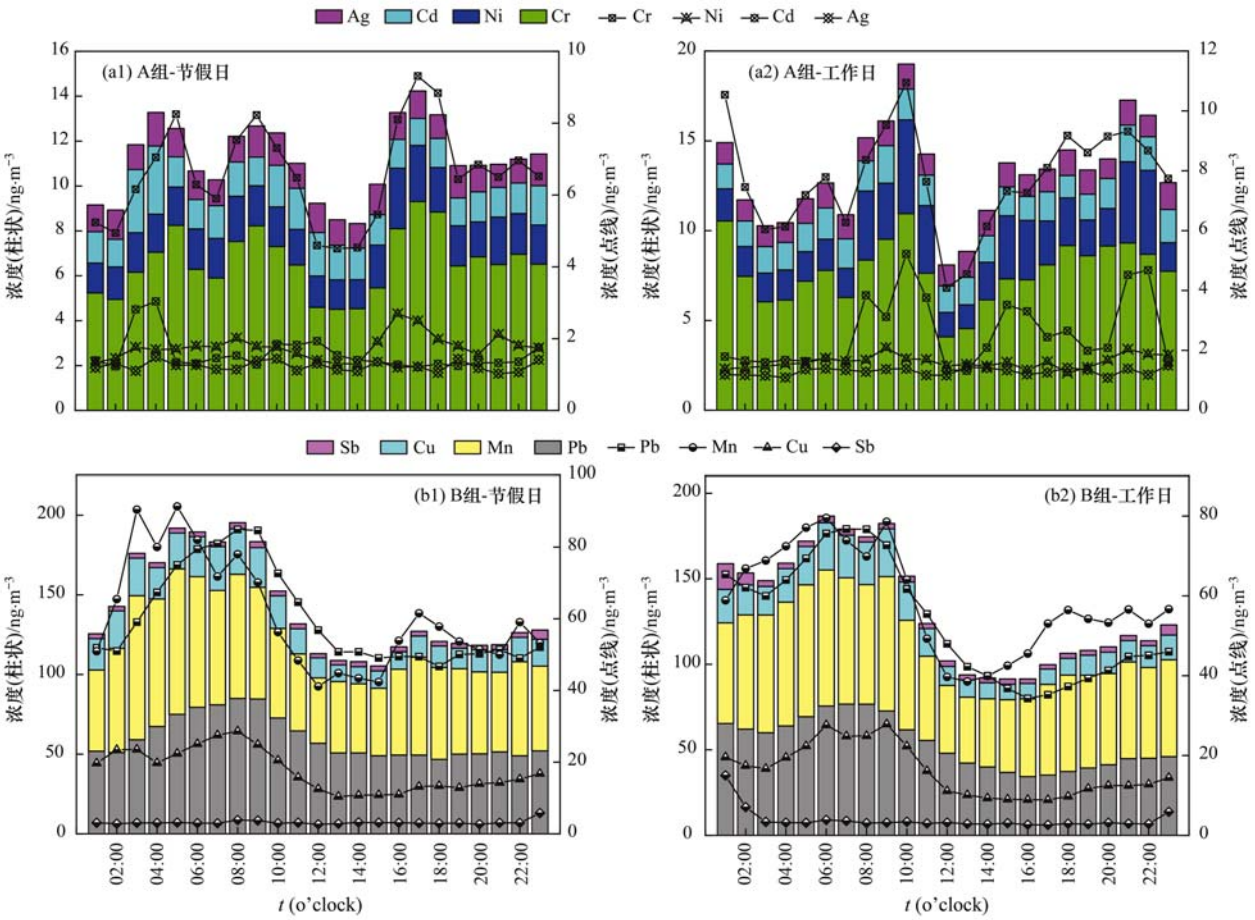


图1 金属元素小时浓度在作日和节假日的变化和差异特征

Fig. 1 Variation and difference characteristics of hourly concentration of metal elements on working days and holidays

流量的高峰期,与现实情况相符.

2.1.3 不同污染等级的重金属浓度变化

根据日均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$,空气质量可分为:优($<35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、良($35 \sim 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、轻度污染($75 \sim 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、中度污染($115 \sim 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、重度污染($150 \sim 250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和严重污染($250 \sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),不同空气污染水平下重金属元素的浓度变化如图2所示.

本研究根据元素浓度分为A~D这4组去探究元素随污染等级的变化.可以看出,元素K、Zn、Mn、Pb、Cu、As、Cr和Se的浓度呈现出随污染等级的提高而增加.可能是重污染时刻气象条件稳定,边界层高度较低,大气流动停滞,垂直和水平扩散受到抑制,金属污染物大规模积累,导致金属元素浓度升高^[30].随着污染水平的提高,Al、Si、Ca、Fe、Ba、Pd、Sb、Ni、Sn、Ga和V的浓度表现部分下降.Si和Ga在空气质量等级为良时浓度最高;Ni在中度污染情况下浓度最高;Sn在重度污染时浓度最高;Sb在轻度污染时浓度最高,其他情况下随污染等级的升高而升高;Pd的浓度随污染等级的升高而降低.这可能与郑州市重污染天气应急预案^[31]有关,

当重污染预警发布时,郑州市启动一系列预案:对道路清扫洒水,要求建筑工地暂停土方作业,这些措施有效降低Al、Si、Ca、Fe、Ba和V的浓度;市区对交通管控,这些措施降低了与机动车相关元素(Cu、Pb、Mn和Sb)的浓度;当达到黄色预警时对钢铁产业进行限产30%,对有色金属冶炼、铸造和水泥等行业进行停产,这些措施降低了重污染时期Ga、Pd、Sn和Fe等重金属的浓度.

2.2 重金属元素的来源分析

2.2.1 富集因子(EFs)分析

元素富集因子(enrichment factors, EFs)可用于研究大气颗粒物中元素相对于土壤背景中元素的富集程度.以Al为参考元素,计算郑州市四季PM_{2.5}中元素富集因子.计算方法见文献[32~34].本课题选择Al作为参比元素,计算公式如下:

$$EF = \left(\frac{C}{Al} \right)_{PM} / \left(\frac{C}{Al} \right)_{Crust} \quad (11)$$

式中, $\left(\frac{C}{Al} \right)_{PM}$ 表示PM中该元素的实测值与参比元素的背景值之比; $\left(\frac{C}{Al} \right)_{Crust}$ 表示土壤中该元素的背景值与参比元素的背景值之比.

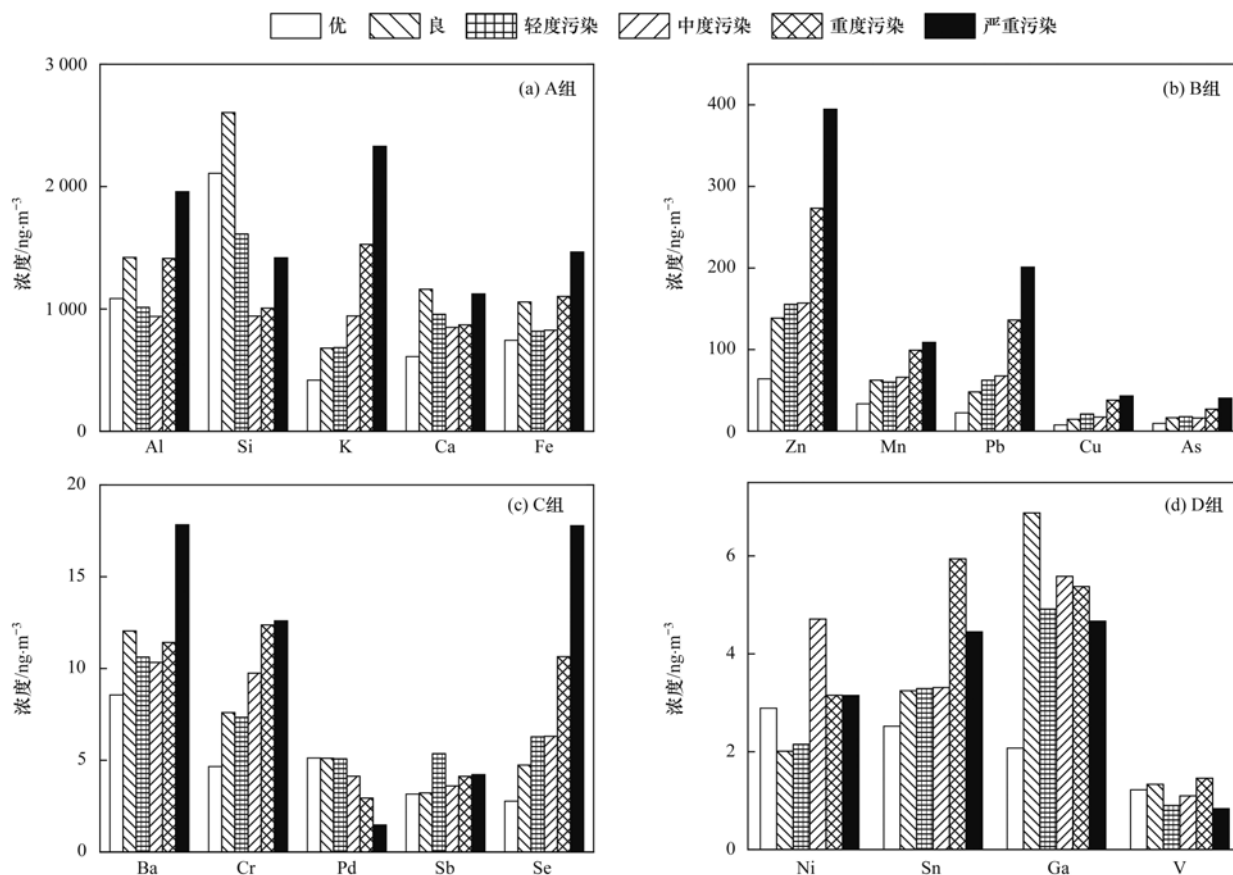


图2 不同污染水平下的元素浓度

Fig. 2 Concentrations of elements at different pollution levels

EFs 结果见图 3, 其中 Cd 的 EF 最高, 最高值在夏季为 2 430. Cr、Mn、Ca、K、Fe、Ba、V 和 Si 的四季 EFs 均小于 10 属于轻微富集, 表明这些元素为自然来源. As、Zn、Pb、Sn、Sb、Ag 和 Cd 的 EFs 大于 100 属于重度富集. 从各元素 EFs 季节均值来看 Cd、Cr、Ag、Pb、Zn 和 As 的季节变化较大, Ag、Cd、Cr 和 Ni 夏季 EFs 显著高于其他季节, 说明夏季更受人为源的影响; Pb 和 As 秋冬季 EFs 值高于其他季节, 这两种元素主要来自于燃煤排放^[35], 它们的高富集可能与秋冬季大气扩散能力弱, 燃煤取暖量增加有关.

2.2.2 元素主成分分析

对 PM_{2.5} 中 16 种元素进行主成分分析得出 4 个主成分, 结果如表 3 所示. 在主成分 1 中, 元素载荷值较高的是 Al、Si、K、Ca、V、Fe 和 Ba, 他们的 EFs 都小 10, Al、Si 和 Ca 是土壤源的代表元素, 表明因子 1 来自于地壳源. 在主成分 2 中, 元素载荷值较高的是 K、Pb、Se、Zn、As 和 Cu 这 5 种元素除 K 外的 EFs 都大于 10, 受人为源的影响, 同时 As、Se 和 Pb 是燃煤的代表性元素^[35], K 来自于生物质燃烧^[36], Zn 来自垃圾燃烧^[37], 故主成分 2 归为混合燃烧源; 在主成分 3 中, Cr 和 Ni 的载荷值较高, 这

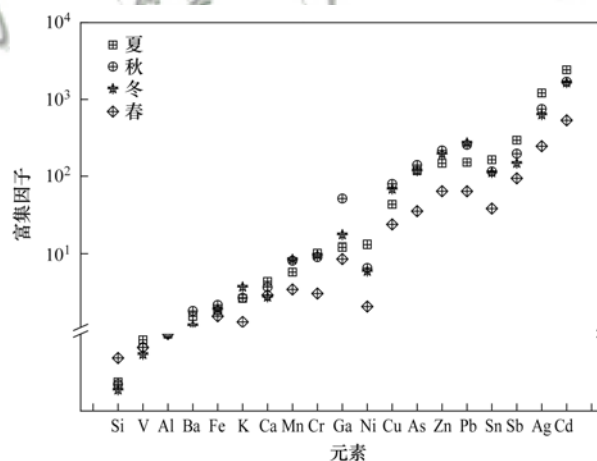


图3 元素四季的富集因子

Fig. 3 Enrichment factors of elements in four seasons

2 种重金属会在冶金过程中产生^[37], 由于本采样点无金属冶炼厂, 但采样点位可能受大气传输影响^[38], 导致 Cr 和 Ni 的累积, 因此把主成分 3 归类为工业冶金源. 在主成分 4 中 Sb 的载荷值较高, 且它的 EF 值大于 100, Sb 的排放主要来自汽车刹车片的磨损^[39], 所以把主成分 4 归为机动车源.

2.2.3 利用雷达特征图对元素进行源解析

本研究把重金属日均浓度的 75% (4 816 ng·m⁻³) 设定为严重金属污染限值. 利用金属元素

表 3 元素主成分分析结果

Table 3 Principal component analysis results of elements				
元素	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
Al	0.94	0.16	0.05	0.12
Fe	0.93	0.22	0.10	0.01
V	0.88	0.03	0.05	0.02
Ca	0.86	0.15	0.06	0.03
Si	0.83	0.00	0.02	0.51
Ba	0.83	0.22	0.04	0.00
K	0.64	0.62	0.10	0.12
Pb	0.15	0.90	0.05	0.26
Se	0.06	0.87	0.09	0.18
Zn	0.17	0.79	0.07	0.10
As	0.09	0.76	0.01	0.01
Cu	0.20	0.68	0.06	0.39
Ag	0.03	0.09	0.06	0.07
Ni	0.01	0.01	0.90	0.02
Cr	0.14	0.20	0.85	0.01
Sb	0.02	0.13	0.00	0.96
特征值	6.51	2.74	1.50	1.33
方差/%	40.71	17.10	9.36	8.29
累积方差/%	40.71	57.82	67.18	75.47

雷达特征图对元素日均浓度值 ($>4\,816\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 的金属污染进行分析,以确定污染类型. 研究期间不同类型金属污染的典型雷达如图 4 所示. 在图 4(a) 中 Fe 和 Ca 特征值显著超过上限, Ba 的特征值超过均值没有超过上限,说明污染特征受地壳元素的影响; 图 4(b) 中所有元素的特征值和均值相比没有显著变化,图 4(e) 中多个元素的污染特征值都超过了均值没有超过上限,说明污染特征值与全年相比没有发生显著变化,这两种类型都属于综合污染类型; 图 4(c) 中 K、Cu、Zn 和 Pb 的特征值超过了上限, Se 的特征值超过均值,此特征表明受混合燃烧源影响; 图 4(d) 中 Sb 特征值明显超过上限,说明受机动车源影响.

根据以上不同金属元素的雷达特征分析,确定了金属污染类型的主要发生时段,污染特征的时间序列如图 5 所示. 可以看出,地壳源主导的污染多发生在春季和冬季与北京相似^[40]. 最严重污染(总元

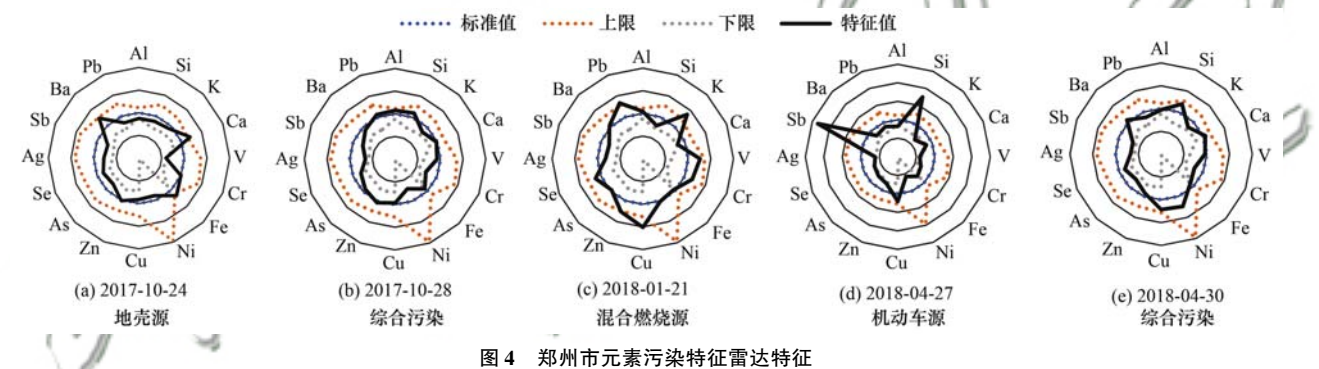


图 4 郑州市元素污染特征雷达特征

素浓度 $>10\,000\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 多发生在 2018 年 4 月,因为春季平均风速高于其他时期,较大的风力使灰尘元素进入大气,导致这种污染加剧. 由于郑州全年交通繁忙,车辆排放类型对时间段不敏感,本研究受机动车源主导的最严重的污染时刻发生在 2018 年 4 月 27 日. 混合燃烧源主导的污染主要发生在冬季,这与供暖期间该点位城市和农村地区广泛使用煤和燃油进行供暖有关,在 2018 年 1 月 17 日最为严重. 需要注意的是,在很多情况下,由于污染源和气象因素的共同影响,金属污染类型并不是以单一的形式出现,而是多以多种污染类型的综合形式存在^[30].

2.2.4 致癌重金属的潜在来源

为了确定郑州市大气 PM_{2.5} 中致癌重金属的来源及传输途径,本文采用 PSCF (potential source contribution function) 模型进行分析,PSCF 分析是在后向轨迹的基础上描述和计算来确认污染物来源贡献的方法. 本文采用 $0.5^{\circ}\times 0.5^{\circ}$ 的网格覆盖在后向轨迹的区域上,分析结果见图 6,PSCF 数值越高对

观测点的影响越大. 可以看出 Cd 潜在源分布相对较小,PSCF 大于 0.6 的区域,主要分布在郑州西北部,受省内影响较大. 而 Ni、Pb 和 As 的 PSCF 的分布基本一致,高值范围主要分布在汾渭平原,此地区以煤炭为主的能源结构和极速发展第二产业,加大了对 Ni、Pb 和 As 的贡献^[41]; 京津冀传输通道方向 Ni、Pb 和 As 的 PSCF 值均大于 0.7,这与北方城市以煤炭为主的能源结构有关^[42]; 此外河南南部 Ni、Pb 和 As 的 PSCF 值较大,对郑州也有较大的影响. 郑州市 PM_{2.5} 中致癌重金属受到区域传输的影响较大,郑州市应加强区域联防联控防治工作.

2.3 致癌元素的健康风险评估

当致癌风险 (carcinogenic risks, CR) $<10^{-6}$ 表示无致癌风险, $10^{-6} < \text{CR} < 10^{-4}$ 表示致癌风险处于可接受水平,若 $\text{CR} > 10^{-4}$ 则不可接受. 当非致癌风险 (hazard quotient, HQ) <1 时,可接受,若 $\text{HQ} > 1$ 表示有毒物质存在显著非致癌风险. 健康风险评估结果如表 4 所示.

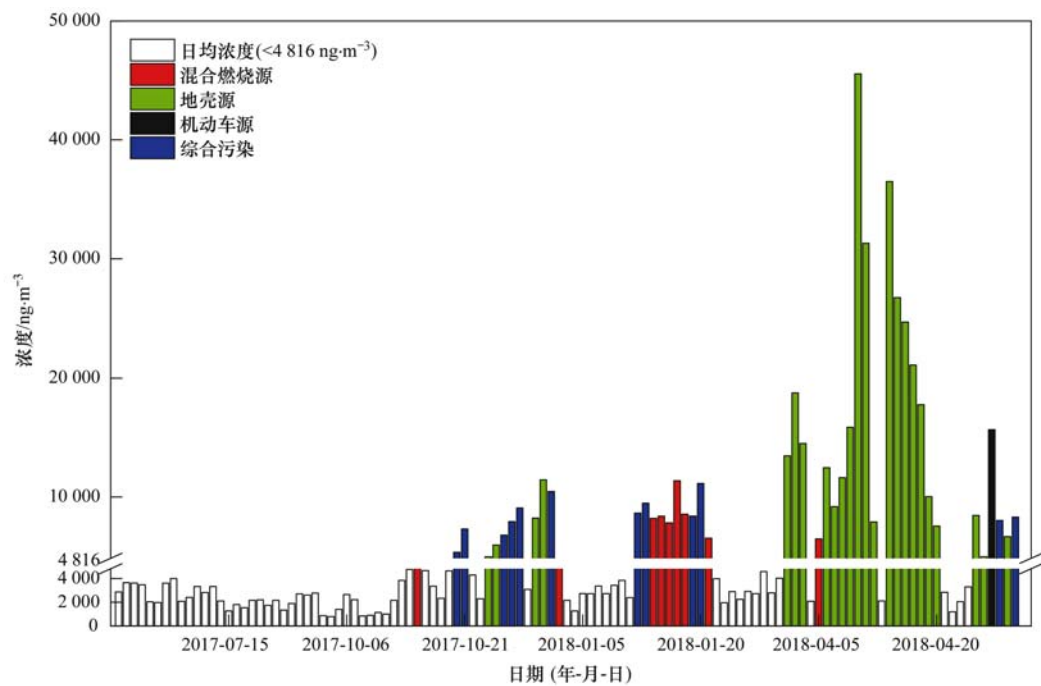


图 5 郑州市元素污染特征时间序列

Fig. 5 Time series of elemental pollution characteristics in Zhengzhou City

表 4 PM_{2.5}中各元素的日常摄入途径的致癌和非致癌分析

Table 4 Carcinogenic risks and non-carcinogenic risks for each element via three exposure pathways

项目	重金属	呼吸暴露		皮肤接触		摄入暴露	
		成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
致癌	As	6.29E-06	2.10E-06	4.89E-05	4.84E-05	1.47E-04	5.76E-04
	Cd	3.06E-07	1.02E-07				
	Pb	6.04E-08	2.01E-08	2.51E-07	2.48E-07	2.26E-06	8.87E-06
	Ni	3.75E-08	1.25E-08	4.68E-05	4.63E-05	1.68E-05	6.62E-05
	综合	6.69E-06	2.23E-06	9.60E-05	9.50E-05	1.66E-04	6.51E-04
非致癌	V	3.78E-03	5.03E-03	2.04E-02	8.06E-02	4.76E-03	7.48E-02
	Cu			7.09E-04	2.81E-03	6.37E-03	1.00E-01
	As	3.01E-01	4.01E-01	3.35E-01	1.33E+00	1.00E+00	1.58E+01
	Mn	3.14E-01	4.19E-01	1.14E-01	4.51E-01	4.09E-02	6.44E-01
	Cd	5.24E-02	6.98E-02	1.85E-02	7.34E-02	4.16E-02	6.55E-01
	Zn			8.05E-04	3.19E-03	7.24E-03	1.14E-01
	Pb			2.60E-02	1.03E-01	2.34E-01	3.68E+00
	Ni	9.63E-03	1.28E-02	7.72E-03	3.06E-02	2.77E-03	4.37E-02
	Sb			1.65E-01	6.55E-01	2.23E-01	3.51E+00
	总合	6.80E-01	9.07E-01	6.89E-01	2.73E+00	1.56E+00	2.46E+01

2.3.1 致癌风险分析

皮肤接触的致癌风险：Pb 的 CR 值 $<10^{-6}$ 无致癌风险，As、Cd 和 Ni 的 CR 值均处于可接受水平范围 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$)，说明研究区域内这 3 种元素对成年人和儿童的致癌风险不高；摄入暴露的致癌风险：Pb 和 Ni 处于可接受水平范围 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$)，说明研究区域中，这 2 种元素的摄入暴露致癌风险不高。而 As 对成年人和儿童的致癌风险均高于 10^{-4} ，对人体存在极高的致癌风险，As 会引起黑脚病、皮肤癌等风险，As 污染不容忽视。Cd、As、Pb 和 Ni 这几种重金属的综合危害指数（不同途径的危害商值的加和）均表现为儿童 $>$ 成人，说明 PM_{2.5} 中高浓度

的重金属对儿童的健康危害更大。因为元素 As 具有显著致癌性，大气中 As 主要来自于燃煤，针对燃煤的管控，能减少其对人体的危害。

2.3.2 非致癌风险分析

As 对成人和儿童的摄入暴露非致癌指数均远大于 1，对人群健康存在非致癌危害。Pb 和 Sb 对儿童的摄入暴露非致癌指数超过了安全值 1，对儿童健康存在非致癌风险。元素 V、Cu、Mn、Cd、Zn 和 Ni 对人群健康非致癌风险较小。可以看出各暴露途径儿童均高于成人，其中摄入（成人 1.56，儿童 24.6）的非致癌风险大于呼吸暴露（成人 0.68，儿童 0.907）和皮肤接触（成人 0.689，儿童 2.73）。尽管

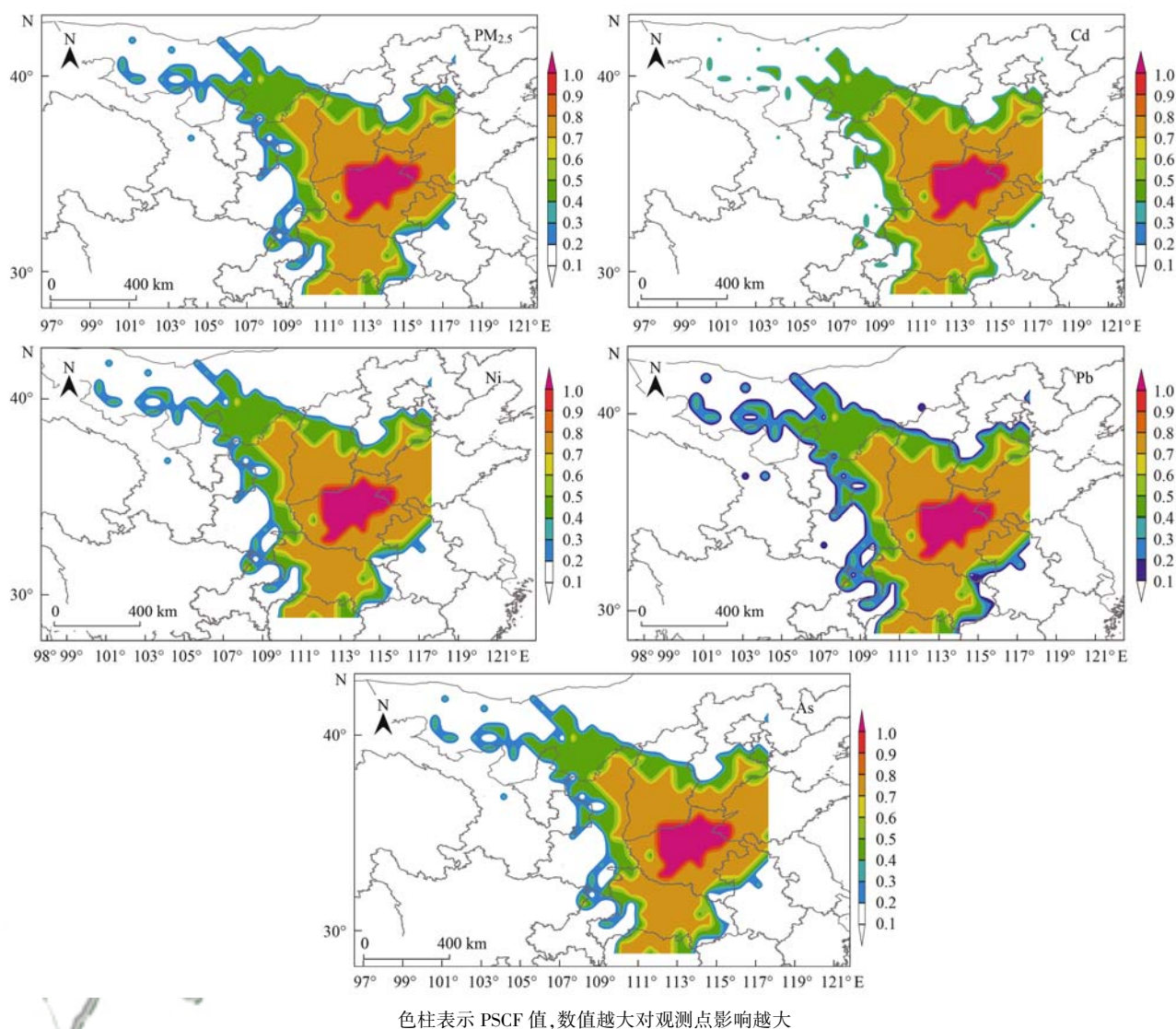


图6 郑州市致癌元素的 PSCF 空间分布

Fig. 6 PSCF spatial patterns of enrichment carcinogenic metals in Zhengzhou City

呼吸暴露中的几个元素缺少某些系数导致某些元素 HQ 的数值不全,使呼吸暴露风险降低,但是儿童的呼吸暴露风险(0.907)已接近于 1,所以呼吸暴露仍是重金属元素引起人体健康风险的重要途径,综合作用于人体造成的健康影响不容忽视。

3 结论

(1)郑州市春季元素浓度最高,夏季最低,其中 Al、Si、K 和 Ca 占了总元素浓度的 80%。K、Zn、Mn、Pb、Cu、As、Cr 和 Se 金属元素的浓度随污染等级的提高而增加。

(2)结合富集因子和主成分分析法,得到郑州市重金属元素其主要来源有:地壳源和混合燃烧源、工业冶金源和机动车源。根据雷达特征图确定了地壳源主导的污染主要发生在冬、春两季;混合燃烧源主导的污染主要发生在冬季。

(3)根据潜在源分析得出 Pb、As 和 Ni 受汾渭

平原、京津冀和河南南部的传输影响较大,Cd 受本地影响较大。

(4)As 对成年人和儿童存在极高的致癌风险和在非致癌危害。Pb 和 Sb 对儿童健康存在非致癌风险。

参考文献:

- [1] 王念飞,陈阳,郝庆菊,等. 苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4482-4489.
Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou[J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4482-4489.
- [2] 段时光,姜楠,杨留明,等. 郑州市冬季大气 PM_{2.5} 传输路径和潜在源分析[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 86-93.
Duan S G, Jiang N, Yang L M, *et al.* Transport pathways and potential sources of PM_{2.5} during the winter in Zhengzhou[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 86-93.
- [3] 郭新彪,魏红英. 大气 PM_{2.5} 对健康影响的研究进展[J]. 科学通报, 2013, 58(13): 1171-1177.

- Guo X B, Wei H Y. Progress on the health effects of ambient PM_{2.5} pollution[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(13): 1171-1177.
- [4] 尹晓梅, 李铭铭, 熊亚军, 等. 2014~2017 北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1011-1023.
- Yin X M, Li Z M, Xiong Y J, et al. Contribution assessment of meteorology conditions and emission change for air quality improvement in Beijing during 2014-2017 [J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1011-1023.
- [5] 张子睿, 刘哲, 戴璐泓, 等. 2017 年厦门金砖会晤期间气象因素与管控措施对空气质量的影响[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(11): 4464-4471.
- Zhang Z R, Liu Z, Dai L H, et al. The influence of meteorological factors and control measures on air quality during the 2017 Xiamen BRICS summit [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(11): 4464-4471.
- [6] Zhang Y, Shuai C Y, Bian J, et al. Socioeconomic factors of PM_{2.5} concentrations in 152 Chinese cities: decomposition analysis using LMDI[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **218**: 96-107.
- [7] Liang C S, Duan F K, He K B, et al. Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM_{2.5}[J]. Environment International, 2016, **86**: 150-170.
- [8] 孙宏飞, 段骆, 张鑫. 海口市冬季不同功能区空气颗粒物中重金属分布特征及来源解析[J]. 环境工程, 2018, **36**(1): 57-61.
- Sun H F, Duan L, Zhang X. Distribution and apportionment of heavy metals in ambient air particles in winter in different functional areas of Haikou City[J]. Environmental Engineering, 2018, **36**(1): 57-61.
- [9] 雷建容, 云龙, 苏翠平, 等. 深圳城市大气 PM_{2.5} 中金属元素的在线测量与来源特征[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 80-85.
- Lei J R, Yun L, Su C P, et al. On-line measurement and source characteristics of metals in PM_{2.5} urban Shenzhen [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 80-85.
- [10] 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 等. 扬州市 PM_{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 540-547.
- Dong S H, Xie Y, Huangfu Y Q, et al. Source apportionment and health risk quantification of heavy metals in PM_{2.5} in Yangzhou, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 540-547.
- [11] 胡子梅, 王军, 陶征楷, 等. 上海市 PM_{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(12): 3399-3406.
- Hu Z M, Wang J, Tao Z K, et al. Pollution level and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5}, Shanghai [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(12): 3399-3406.
- [12] 齐剑英, 张海龙, 方建德, 等. 垃圾焚烧设施周边环境空气重金属分布特征及呼吸暴露风险[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(S1): 113-118.
- Qi J Y, Zhang H L, Fang J D, et al. Characterization of airborne particulate metals in the surroundings of a municipal solid waste incinerator (MSWI) in the Nanshan Shenzhen and health risk assessment via inhalation exposure [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(S1): 113-118.
- [13] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 天津采暖期大气 PM_{2.5} 中重金属元素污染及其生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(9): 1596-1600.
- Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. The pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in PM_{2.5} during heating season in Tianjin[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(9): 1596-1600.
- [14] Wang W G, Liu M Y, Wang T T, et al. Sulfate formation is dominated by manganese-catalyzed oxidation of SO₂ on aerosol surfaces during haze events[J]. Nature Communications, 2021, **12**(1), doi: 10.1038/s41467-021-22091-6.
- [15] Kulshrestha A, Satsangi P G, Masih J, et al. Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(24): 6196-6204.
- [16] Kermani M, Farzadkia M, Kalantari R R, et al. Fine particulate matter (PM_{2.5}) in a compost facility: heavy metal contaminations and health risk assessment, Tehran, Iran [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(16): 15715-15725.
- [17] Duan J C, Tan J H. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: situation, sources and control policies[J]. Atmospheric Environment, 2013, **74**: 93-101.
- [18] 闫广轩, 张朴真, 王晨, 等. 郑州市采暖期与非采暖期 PM_{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(8): 2811-2820.
- Yan G X, Zhang P Z, Wang C, et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals of PM_{2.5} in heating and non-heating period in Zhengzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(8): 2811-2820.
- [19] 闫广轩, 张朴真, 黄海燕, 等. 郑州-新乡冬季 PM_{2.5} 中元素浓度特征及其源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2027-2035.
- Yan G X, Zhang P Z, Huang H Y, et al. Concentration characteristics and source analysis of PM_{2.5} during wintertime in Zhengzhou-Xinxiang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2027-2035.
- [20] 楚碧武, 马庆鑫, 段凤魁, 等. 大气“霾化学”: 概念提出和研究展望[J]. 化学进展, 2020, **32**(1): 1-4.
- Chu B W, Ma Q X, Duan F K, et al. Atmospheric “haze chemistry”: concept and research prospects [J]. Progress in Chemistry, 2020, **32**(1): 1-4.
- [21] Tian Y Z, Xiao Z M, Wang H T, et al. Influence of the sampling period and time resolution on the PM source apportionment: study based on the high time-resolution data and long-term daily data [J]. Atmospheric Environment, 2017, **165**: 301-309.
- [22] Furger M, Minguillón M C, Yadav V, et al. Elemental composition of ambient aerosols measured with high temporal resolution using an online XRF spectrometer[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2017, **10**(6): 2061-2076.
- [23] 王申博, 余雪, 赵庆炎, 等. 郑州市两次典型大气重污染过程成因分析[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(7): 2425-2431.
- Wang S B, Yu X, Zhao Q Y, et al. Analysis of the formation of two typical atmospheric heavy pollution episodes in Zhengzhou, China[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(7): 2425-2431.
- [24] 段青春, 胡京南, 谭吉华, 等. 特征雷达图的设计及其在大气污染成因分析中的应用[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(8): 1329-1336.
- Duan J C, Hu J N, Tan J H, et al. Design of characteristic radar chart and its application in air pollution analysis[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(8): 1329-1336.
- [25] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, et al. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China[J]. Atmospheric

- Environment, 2012, **57**: 146-152.
- [26] United States Environmental Protection Agency. Regional screening levels (RSLs) - generic tables [EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-june-2017>, 2021-07-01.
- [27] United States Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for superfund (RAGS): part A [EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part>, 2021-07-01.
- [28] United States Environmental Protection Agency. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, revision 2 [EB/OL]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/PI00QI45.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2016+Thru+2020&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C16thru20%5CTxt%5C00000001%5CPI00QI45.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>, 2021-07-01.
- [29] Jiang N, Liu X H, Wang S S, *et al.* Pollution characterization, source identification, and health risks of atmospheric-particle-bound heavy metals in PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in an emerging megacity in the central region of China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2019, **19**(2): 247-271.
- [30] Wang Y J, Bao S W, Wang S X, *et al.* Local and regional contributions to fine particulate matter in Beijing during heavy haze episodes [J]. *Science of the total Environment*, 2017, **580**: 283-296.
- [31] 郑州市人民政府. 郑州市人民政府关于印发郑州市重污染天气应急预案(2018年修订)的通知 [EB/OL]. <http://public.zhengzhou.gov.cn/10EBT/217654.jhtml>, 2018-10-23.
- [32] Cancio J L, Castellano A V, Hernández M C, *et al.* Metallic species in atmospheric particulate matter in Las Palmas de Gran Canaria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**(2-3): 521-528.
- [33] Shah M H, Shaheen N. Seasonal behaviours in elemental composition of atmospheric aerosols collected in Islamabad, Pakistan [J]. *Atmospheric Research*, 2010, **95**(2-3): 210-223.
- [34] Hsu C Y, Chiang H C, Lin S L, *et al.* Elemental characterization and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the western coastal area of central Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 1139-1150.
- [35] Zhang N N, Cao J J, Xu H M, *et al.* Elemental compositions of PM_{2.5} and TSP in Lijiang, southeastern edge of Tibetan Plateau during pre-monsoon period [J]. *Particuology*, 2013, **11**(1): 63-69.
- [36] Duan F K, Liu X D, Yu T, *et al.* Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(9): 1275-1282.
- [37] 陈江, 费勇, 马鑫雨, 等. 燃煤与垃圾焚烧飞灰中细颗粒物 PM_{2.5} 的重金属元素风险评价 [J]. *中国粉体技术*, 2016, **22**(2): 104-107.
- Chen J, Fei Y, Ma X Y, *et al.* Risk assessment on heavy metal elements of fine particulate matter PM_{2.5} in fly ash origin from coal and waste incineration [J]. *China Powder Science and Technology*, 2016, **22**(2): 104-107.
- [38] Pan Y P, Wang Y S, Sun Y, *et al.* Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 761-771.
- [39] Fabretti J F, Sauret N, Gal J F, *et al.* Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using positive matrix factorization: The Malraux Road tunnel, Nice, France [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**: 320-329.
- [40] Liu Q Y, Liu Y J, Yin J X, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM₁₀ during Asian dust storm and non-dust storm days in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **91**: 85-94.
- [41] 李雁宇, 李杰, 曾胜兰, 等. 2017 年汾渭平原东部大气颗粒物污染特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(1): 63-72.
- Li Y Y, Li J, Zeng S L, *et al.* Analysis of atmospheric particulates in the eastern Fenwei Plain in 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(1): 63-72.
- [42] 姜磊, 周海峰, 赖志柱, 等. 中国城市 PM_{2.5} 时空动态变化特征分析: 2015-2017 年 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(10): 3816-3825.
- Jiang L, Zhou H F, Lai Z Z, *et al.* Analysis of spatio-temporal characteristic of PM_{2.5} concentrations of Chinese cities: 2015-2017 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(10): 3816-3825.

CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-rui, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xian-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Jiulong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)