

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期
Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征	陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤 (4413)
面向二/三维城市形态指标的 PM _{2.5} 浓度调控模拟	李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉 (4425)
减排背景下成都大气 PM _{2.5} 碳质组分特征	陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科 (4438)
青岛秋冬季 PM ₁₀ 中金属元素污染特征及健康风险评估	刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰 (4448)
港口地区大气 PM _{2.5} 中多环芳烃污染特征及来源分析	王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (4458)
天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析	张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏 (4467)
北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素	梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思 (4475)
北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析	孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影 (4484)
东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间 VOCs 组分特征及其来源	周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠筠, 张智胜, 陶俊 (4497)
生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果	何品晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明 (4506)
不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比	武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建 (4513)
沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析	宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红 (4522)
白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险	许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操 (4532)
喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子	剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐 (4543)
石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性	陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐 (4556)
不同淹水环境下湖泊沉积物 DOM 的特征与来源	陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊 (4566)
晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞 (4576)
不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价	章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航 (4587)
紫外光化过硫酸盐降解磷酸氯喹	李阳, 许玻琨, 邓琳, 罗伟 (4597)
微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除 SS 和有机物性能	刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃 (4608)
废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响	陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉 (4616)
生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响	郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟 (4625)
有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 <i>phoD</i> 基因细菌群落的影响	夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣 (4636)
煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响	宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑 (4647)
生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响	袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪 (4655)
黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化	孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯 (4662)
模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响	翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾 (4674)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性	赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐 (4684)
典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制	龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚 (4697)
作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响	刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水 (4706)
不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响	王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻 (4717)
总氮提标改造工程的微生物群落结构分析	李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培基 (4727)
IFAS 工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析	赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰 (4736)
黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响	郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利 (4748)
南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价	王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡 (4756)
兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析	张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林 (4767)
石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰 (4779)
典型城市土壤中重金属锑 (Sb) 的含量分布特征及风险评价	沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏 (4791)
有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析	汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞 (4800)
柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应	唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒 (4810)
稻田干湿过程甲基化效率变化与关键影响因素分析	张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣 (4820)
外源茉莉酸对水稻幼苗根系砷积累及抗逆应答效应	李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠 (4831)
秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响	宋佳杰, 徐郁阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫 (4839)
冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响	张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫 (4848)
庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探索	李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰 (4858)
小型养殖塘水体中 CH ₄ 、CO ₂ 和 N ₂ O 浓度的时空变化特征及影响因素	石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东 (4867)
丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响	胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢 (4878)
秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征	商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉 (4888)
黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析	张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成 (4902)
植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用	马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮 (4911)
《环境科学》征订启事 (4512) 《环境科学》征稿简则 (4735) 信息 (4696, 4790, 4887)	

青岛秋冬季 PM_{10} 中金属元素污染特征及健康风险评估

刘子杨¹, 张宜升^{1,2,*}, 张厚勇³, 马子轸¹, 陶文鑫¹, 王娇⁴, 薛莲⁵, 彭倩倩¹, 杜金花¹, 赵娇娇³, 彭亮⁵, 孙英杰¹

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266525; 2. 粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广州 511443; 3. 山东省济南生态环境监测中心, 济南 250102; 4. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 5. 青岛市生态环境局, 青岛 266022)

摘要: 于2018年11月1日至2019年1月31日($OP_{2018-2019}$)和2019年11月1日至2020年1月20日($OP_{2019-2020}$)在青岛对 PM_{10} 进行了连续两年秋冬季逐日采集。将观测期划分为4个空气质量等级(I级、II级、III级和IV级),分析了 PM_{10} 中金属元素浓度特征及来源,评估了不同人群的非致癌风险(Zn、Pb、Mn、Cu和V)和致癌风险(As、Cr、Ni、Cd和Co)。结果表明,与 $OP_{2018-2019}$ 相比, $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量等级下金属元素总浓度变化与Ca、K和Al浓度变化有关,受扬尘和生物质燃烧源影响较大。与 $OP_{2018-2019}$ 相比, $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量等级下V浓度分别下降19.0%、60.5%、82.7%和77.5%。推测与船舶国内排放控制区域(DECA)政策实施有关,青岛周边海域船舶改换燃油品质,导致V浓度大幅降低。由富集因子、比值法和气流后向轨迹结果进一步表明V浓度变化主要受DECA政策影响。然而,实施DECA政策后,V/Ni值作为判断区域内受船舶源影响的限值,需进一步探究。由健康风险评估结果表明, $OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间非致癌元素Mn的危险系数范围为0.07~1.22,建议加强管控含Mn污染源的排放。 $OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量下As、Cd的终生致癌风险概率(ILCR)值低于 10^{-4} ,但高于 10^{-6} ,表明存在致癌概率,但仍可接受。 $OP_{2018-2019}$ 期间空气质量为IV级时,Cr的ILCR值高于 10^{-4} ,存在致癌风险。

关键词: 金属元素; 船舶源; PM_{10} ; 健康风险评估; 青岛

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)09-4448-10 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202112069

Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM_{10} During Autumn and Winter in Qingdao

LIU Zi-yang¹, ZHANG Yi-sheng^{1,2,*}, ZHANG Hou-yong³, MA Zi-zhen¹, TAO Wen-xin¹, WANG Jiao⁴, XUE Lian⁵, PENG Qian-qian¹, DU Jin-hua¹, ZHAO Jiao-jiao³, PENG Liang⁵, SUN Ying-jie¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China; 2. Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Guangzhou 511443, China; 3. Jinan Eco-environment Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250102, China; 4. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 5. Qingdao Municipal Bureau of Ecology and Environment, Qingdao 266022, China)

Abstract: From November 1, 2018 to January 31, 2019 ($OP_{2018-2019}$) and from November 1, 2019 to January 20, 2020 ($OP_{2019-2020}$), PM_{10} measurement was conducted daily for two consecutive years. The concentration of trace elements in the atmospheric PM_{10} in Qingdao in autumn and winter was analyzed. The observation period was divided into four air quality levels (Level I, Level II, Level III, and Level IV), and the characteristics and sources of the concentration of trace elements in PM_{10} were analyzed. The non-carcinogenic risks (Zn, Pb, Mn, Cu, and V) and carcinogenic risks (As, Cr, Ni, Cd, and Co) of different people with different air quality levels were evaluated. The results showed that the changes in total metal element concentrations were associated with changes in Ca, K, and Al concentrations at different air quality classes during $OP_{2019-2020}$ compared to those during $OP_{2018-2019}$ and were more influenced by dust and biomass combustion sources. Compared with that during $OP_{2018-2019}$, the V concentration in different air quality levels (Level I, Level II, Level III, and Level IV) during $OP_{2019-2020}$ decreased by 19.0%, 60.5%, 82.7%, and 77.5%, respectively. This was presumed to be related to the implementation of the Domestic Emission Control Area (DECA) policy for ships, which led to the significant reduction in V concentration due to the change in fuel quality of ships in the waters around Qingdao. The results of the enrichment factor, the ratio method, and the backward trajectory of airflow further indicated that the changes in V concentrations were mainly influenced by the DECA policy. However, after the implementation of the DECA, the V/Ni value as a limit for judging the influence of ship sources in the area required further exploration. The health risk assessment results showed that the risk factor of Mn ranged from 0.07 to 1.22 during $OP_{2018-2019}$ and $OP_{2019-2020}$. It was recommended to strengthen the management and control of Mn-containing pollution sources. The lifetime carcinogenic risk (ILCR) value of As and Cd under different air qualities during $OP_{2018-2019}$ and $OP_{2019-2020}$ was lower than 10^{-4} but higher than 10^{-6} , indicating that there was a carcinogenic probability, although it was still at an acceptable level. During $OP_{2018-2019}$, when the air quality was IV, the ILCR value of Cr was higher than 10^{-4} , and there was a risk of cancer.

Key words: trace elements; ship emissions; PM_{10} ; health risk assessment; Qingdao

收稿日期: 2021-12-07; 修订日期: 2022-01-16

基金项目: 粤港澳环境质量协同创新联合实验室开放基金项目 (GHML-2021-103); 山东省一流学科开放课题项目 (QUTSEME201911)

作者简介: 刘子杨(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气颗粒物组分理化特征、来源解析及人体健康风险评估, E-mail: 550479315@qq.com

* 通信作者, E-mail: doctorzys@163.com

PM_{10} (颗粒物空气动力学直径 $\leq 10 \mu m$) 在大气中的停留时间比 $PM_{2.5}$ 更长,也更易吸附或富集金属元素^[1]。 PM_{10} 经呼吸等途径摄入到人体内部后,其附着的各种金属元素可进入肺泡,甚至会进入毛细血管并随血液循环到达不同器官,摄入过多重金属会产生不同脏器损伤^[2-5]。因此,针对 PM_{10} 中金属元素浓度特征,来源分析及健康风险评估具有重要的研究意义。目前已有研究在北京^[1]、哈尔滨^[6]、石家庄^[7]、东莞^[8]和香港^[9]等城市开展了 PM_{10} 中金属元素的观测。在香港冬季开展的观测中发现^[9],受内陆沙尘气团传输影响,造成 PM_{10} 中金属元素浓度显著增长。在东莞市开展不同粒径颗粒物重金属元素污染特征的分析中发现,Pb、Cu、Hg、As、Cr、Cd、Zn 和 V 易富集于 PM_{10} ,且主要受人为源排放的影响^[8]。在北京和新乡开展的大气颗粒物重金属粒径分布结果表明,Pb、Zn、Cd、Ni 和 As 等金属元素主要分布在细粒径段^[10]。在南京的观测表明 Zn、As、Cd、Ag、Tl 和 Pb 的峰值位于 $0.4 \sim 1.1 \mu m$ ^[11]。一些金属元素(V、Se 和 Zn)更易富集在粒径更小($< 1 \mu m$)的颗粒物中,并有利于进行长距离传输^[9,12]。

青岛是我国北方重要的大型城市,常住人口超过1 000万,秋冬季易受不利气象条件(气温低,湿度高)影响,重污染天气频发^[13]。在青岛已有研究多关注于 $PM_{2.5}$ 及其组分的变化^[14,15],对 PM_{10} 及其金属元素的污染特征研究较少。不同空气质量下, PM_{10} 不断累积,附着于 PM_{10} 的金属元素浓度也会呈现不同的分布变化^[16,17]。对青岛城区不同人群的健康风险的评估表明,市南区、市北区等老城区居民 Cr、Cu 和 Pb 健康风险较高^[18]。已有研究基于降尘中重金属元素含量进行评估,考虑到降尘与可吸入人体的亚微米颗粒物在物理和化学性质方面都存在较大差异,因此尚需开展亚微米级颗粒物中金属元素对人体健康风险的评估。

本研究于 2018 ~ 2020 年连续两年的秋冬季在青岛市区开展了 PM_{10} 观测,将观测期间空气质量等级划分为 I 级、II 级、III 级和 IV 级,探究不同空气质量等级下 PM_{10} 及其金属元素浓度特征,并分析污染物来源。采用暴露风险评估模型评估不同人群在不同空气质量等级下的健康风险,以期政府大气污染治理管控和持续改善青岛市空气质量提供依据。

1 材料与分析

1.1 样品采集

采样地点位于青岛理工大学市北校区 1 号教学

楼($36^{\circ}05'N$, $120^{\circ}21'E$) 7 楼平台(海拔 71 m)。采样站点周边为教学楼、学生公寓、住宅区及商业办公楼。采样时间自 2018 年 11 月 1 日至 2019 年 1 月 31 日(OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉),2019 年 11 月 1 日至 2020 年 1 月 20 日(OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀),单次采样时间为 09:30 ~ 次日 08:30 (共 23 h)。使用改进的六通道环境空气颗粒物采样器(ZR-3930 多通道型,青岛众瑞)采集 PM_{10} 。一路通道采用直径 47 mm 的 Teflon 滤膜(Whatman, 美国),其余五路均采用直径 47 mm 的石英滤膜(Whatman, 美国)。采样前后均将 Teflon 滤膜放入恒温恒湿箱(LHS-80HC-I, 上海一恒)中平衡[(20 ± 2) $^{\circ}C$; (50 ± 5)%]²⁴ h,并使用十万分之一电子天平(XPE-105, METTLER TOLEDO, 美国)称重。称重结束后将样品置于冰箱($-18^{\circ}C$)保存。

1.2 金属元素分析

对附着在 Teflon 膜上的金属元素进行分析时,将 Teflon 膜剪碎后置于 Teflon 消解罐中,加入 6 mL HNO_3 (优级纯,上海沪试)和 2 mL HF (优级纯,上海沪试)浸没滤膜。盖上消解罐盖,将消解罐放置于微波消解仪(ETHOS UP, Milestone, 德国)中梯度升温至 $190^{\circ}C$ 消解。待消解结束后将消解罐开盖置于消解赶酸系统(VB24 UP, Lab Tech, 美国)中蒸干。待赶酸结束后将溶液定容至 30 mL,置于聚丙烯瓶待检测。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS ELAN DRC-, PerkinElmer, 美国)和电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES OPTIMA8000, PerkinElmer, 美国)检测 PM_{10} 中 Ca、K、Al、Na、Fe、Zn、Mg、Pb、Mn、Ti、Cr、Cu、As、Ni、V、Ba、Mo、Cd、Ag 和 Co 的浓度。为消除样品膜本底对实验结果的影响,每批样品均加入 2 个实验室空白滤膜。每分析 10 个样品对质控样进行检测,确保其检测值在允许误差范围内;每分析 10 个样品后抽取 1 个已测样品再次检测,前后检测值偏差须均小于 5%。

1.3 常规污染物与气象数据

PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 小时浓度数据来自青岛市四方区控子站,该子站距采样点 618 m。气象观测资料为小时数据,来自青岛市伏龙山气象站($120^{\circ}19'E$, $36^{\circ}04'N$)。能见度数据来自流亭机场站。常规污染物与气象数据均与采样时间相匹配。

1.4 富集因子法

采用富集因子法计算 PM_{10} 中金属元素的富集程度,通过富集因子(EF)判断 PM_{10} 组分是否受自然源因素影响,公式如下^[18]:

$$EF = (C_i/C_r)/(X_i/X_r) \quad (1)$$

式中,EF 为富集因子; C_i 为 PM_{10} 中金属元素浓度;

C_r 为 PM_{10} 中参比元素浓度; X_r 为测量元素地壳丰度值^[19]; X_e 为参比元素地壳丰度值, 本研究选取 Al 为参照元素^[20]. 当 EF 值小于 10, 表明该元素主要来自地壳表面, 受自然源影响; 反之, 当 EF 值大于 10, 则表明该元素主要受人为源影响^[21]. EF 值越大, 表明受人为活动影响越强.

1.5 气流后向轨迹分析

为分析大气颗粒物远区域输送, 采用 TrajStat 模型进行传输气团聚类分析. 利用 Meteoinfo Map 软件, 导入气象因子数据, 并根据青岛本地时区将默认 UTC (Coordinated Universal Time) 时间 (00:00) 调整为 08:00, 结合 PM_{10} 日均浓度数据, 进行 48 h 向后气团轨迹追踪.

1.6 健康风险评估

利用美国 EPA 暴露风险评估模型对 PM_{10} 中金

属元素经呼吸途径对人体造成的健康风险进行评估, 包括致癌风险和非致癌风险. 选取 Zn、Pb、Mn、Cu 和 V 进行非致癌风险评估; 选取 As、Cr、Ni、Cd 和 Co 评估其对人体的致癌风险^[22,23].

不同人群 (成年男性、成年女性和儿童) PM_{10} 中非致癌元素日均暴露剂量 (average daily dose, ADD) [$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$] 计算公式如下:

$$ADD = c \times InhR \times EFR \times ED / (BW \times AT) \quad (2)$$

终生日均暴露剂量 (lifetime average daily dose, LADD) 表征人群对致癌金属元素的评估, 公式如下:

$$LADD = (c \times EFR / AT) \times \left(\frac{InhR_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{InhR_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (3)$$

式(2)和式(3)中, 各参数含义如表 1 所示.

表 1 健康风险暴露参数参数
Table 1 Parameters for health risk assessment

参数	参数意义	单位	成年男性	成年女性	儿童
c	元素浓度	$ng \cdot m^{-3}$	本研究	本研究	本研究
InhR	呼吸速率	$m^3 \cdot d^{-1}$	16.31 ^[23]	11.37 ^[23]	7.60 ^[20,24]
EFR	暴露频率	$d \cdot a^{-1}$	350 ^[20,24]	350 ^[20,24]	350 ^[20,24]
ED	暴露年限	a	30 ^[20,24]	30 ^[20,24]	6 ^[20,24]
BW	平均体重	kg	72.58 ^[23]	63.72 ^[23]	15 ^[18,22]
AT	非致癌元素平均暴露时长	d	$365 \times ED$ ^[20,24]	$365 \times ED$ ^[20,24]	$365 \times ED$ ^[20,24]
	致癌元素平均暴露时长	d	365×70 ^[20,24]	365×70 ^[20,24]	365×70 ^[20,24]

单一污染物的危害系数 (hazard quotient, HQ) 根据其暴露剂量得出, 用于评估非致癌元素对人群健康风险的影响. 当 $HQ \leq 1$ 时, 风险很小或可以忽略不计; 当 $HQ > 1$ 时, 存在非致癌风险^[18]. 对于致癌元素, 终生致癌风险概率 (incremental lifetime cancer risk, ILCR) 为个人终生引发癌症的概率. ILCR 值高于 1×10^{-4} 被认为可能对人群产生致癌风险; 在 1×10^{-6} 到 1×10^{-4} 范围内健康风险概率较低, 可以接受; ILCR 值小于 1×10^{-6} 被认为不会造成致癌健康风险^[20]. HQ 与 ILCR 的计算公式如下:

$$HQ = ADD / RfD \quad (4)$$

$$ILCR = LADD \times SF \quad (5)$$

式中, RfD 为非致癌元素暴露参考剂量, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$; SF 为经呼吸暴露的致癌斜率系数, $[mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]^{-1}$. 致癌元素和非致癌元素的 RfD 值和 SF 值取自美国综合风险数据库 (<https://www.epa.gov/environmental-topics>) 和文献 [5, 20, 25] (表 2).

表 2 金属元素暴露参考剂量 (RfD) 及致癌斜率系数 (SF)

Table 2 Trace element exposure reference dose (RfD) and slope factor (SF)			
分类	元素	暴露参考剂量 (RfD)	致癌强度系数 (SF)
非致癌金属元素	Mn	1.43×10^{-5}	—
	V	7.00×10^{-3}	—
	Cu	4.00×10^{-2}	—
	Zn	3.00×10^{-1}	—
	Pb	3.50×10^{-3}	—
致癌金属元素	Cd	1.00×10^{-3}	6.30
	Cr	2.86×10^{-5}	84.0
	As	3.00×10^{-4}	15.10
	Ni	2.00×10^{-2}	0.84
	Co	5.71×10^{-6}	9.80

2 结果与讨论

2.1 颗粒物浓度特征及气象条件

本研究将 $PM_{2.5}$ 浓度限值作为空气质量划分依据^[17,26], 划定空气质量等级为 I、II、III 和 IV 级. 当 $\rho(PM_{2.5}) < 35 \mu g \cdot m^{-3}$ 时, 空气质量等级为 I 级. 当 $\rho(PM_{2.5}) \geq 35 \mu g \cdot m^{-3}$ 且 $< 75 \mu g \cdot m^{-3}$ 时, 空气质量等级为 II 级. 当 $\rho(PM_{2.5}) \geq 75 \mu g \cdot m^{-3}$ 且 < 115

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,空气质量等级为Ⅲ级.当 $\rho(\text{PM}_{2.5})\geq 115\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,空气质量等级为Ⅳ级.

PM₁ 的浓度变化趋势与 PM_{2.5}一致. OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 期间不同空气质量等级下(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ级) $\rho(\text{PM}_1)$ 分别为 (17.4 ± 4.94) 、 (34.5 ± 9.02) 、 (58.2 ± 7.81) 和 $(83.3\pm 14.1)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间 $\rho(\text{PM}_1)$ 分别为 (16.3 ± 4.39) 、 (38.1 ± 13.7) 、 (68.8 ± 10.1) 和 $(100\pm 24.4)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表3). OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和 OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间空气质量等级为Ⅳ级时,相对湿度分别为 $(72.9\pm 13.0)\%$ 和 $(70.1\pm$

$10.3)\%$,风速分别为 $(2.97\pm 0.96)\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $(3.24\pm 1.03)\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,能见度分别为 $(2.92\pm 1.42)\text{km}$ 和 $(2.93\pm 1.06)\text{km}$. 冬季大气层易形成逆温,风速低,湿度大,能见度低会加剧颗粒物吸湿增长^[27,28]. 当空气质量为Ⅰ级时,风速分别为 $(4.34\pm 2.09)\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $(4.41\pm 1.82)\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,且 PM_{2.5}/PM₁₀分别为0.41和0.42. 王永晓等^[29]的研究表明,当 PM_{2.5}/PM₁₀<0.4时,青岛地区显著受沙尘天气影响,因此沙尘传输过程对青岛地区细颗粒物具有明显的清除效果^[30].

表3 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和 OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀不同空气质量等级下颗粒物浓度和气象数据¹⁾

Table 3 Particulate matter concentration and meteorological data in different air quality levels during OP ₂₀₁₈₋₂₀₁₉ and OP ₂₀₁₉₋₂₀₂₀								
项目	$\rho(\text{PM}_1)$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{PM}_{2.5})$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{PM}_{10})$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	气温 $/^{\circ}\text{C}$	风速 $/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	相对湿度 $/\%$	能见度 $/\text{km}$	
OP ₂₀₁₈₋₂₀₁₉ (<i>n</i> = 92)	Ⅰ级(<i>n</i> = 25)	17.4 ± 4.94	23.7 ± 4.39	57.5 ± 11.9	3.17 ± 6.88	4.34 ± 2.09	60.7 ± 13.1	21.3 ± 6.74
	Ⅱ级(<i>n</i> = 36)	34.5 ± 9.02	53.1 ± 6.46	106 ± 15.8	5.14 ± 5.67	2.95 ± 1.13	59.2 ± 11.6	13.5 ± 4.86
	Ⅲ级(<i>n</i> = 17)	58.2 ± 7.81	89.2 ± 7.80	141 ± 15.2	6.54 ± 4.78	2.49 ± 0.89	60.3 ± 11.7	8.03 ± 3.33
	Ⅳ级(<i>n</i> = 14)	83.3 ± 14.1	170 ± 7.36	254 ± 15.3	3.70 ± 3.76	2.97 ± 0.96	72.9 ± 13.0	2.92 ± 1.42
OP ₂₀₁₉₋₂₀₂₀ (<i>n</i> = 85)	Ⅰ级(<i>n</i> = 27)	16.3 ± 4.39	23.9 ± 5.42	56.9 ± 23.0	7.42 ± 6.24	4.41 ± 1.82	61.8 ± 15.4	21.8 ± 6.36
	Ⅱ级(<i>n</i> = 27)	38.1 ± 13.7	49.8 ± 11.8	87.1 ± 22.6	5.50 ± 4.93	3.50 ± 1.43	62.8 ± 14.6	13.0 ± 5.04
	Ⅲ级(<i>n</i> = 13)	68.8 ± 10.1	96.9 ± 12.3	134 ± 20.7	5.68 ± 4.72	2.94 ± 0.91	68.1 ± 7.12	6.12 ± 1.99
	Ⅳ级(<i>n</i> = 11)	100 ± 24.4	170 ± 44.4	218 ± 54.1	4.42 ± 4.01	3.24 ± 1.03	70.1 ± 10.3	2.93 ± 1.06

1) *n* 为采样天数;数据为平均值 ± 标准偏差值

2.2 金属元素浓度特征

OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉期间不同空气质量下 PM₁ 中金属元素浓度排序($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)由大到小分别为: $(1\ 885\pm 734)$ (Ⅰ级)、 $(1\ 600\pm 760)$ (Ⅲ级)、 $(1\ 246\pm 1\ 315)$ (Ⅱ级)和 (740 ± 883) (Ⅳ级); OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间的排序($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)由大到小为 $(2\ 421\pm 1\ 356)$ (Ⅳ级)、 $(1\ 070\pm 348)$ (Ⅲ级)、 $(1\ 036\pm 789)$ (Ⅱ级)和 (671 ± 499) (Ⅰ级),见表4. OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和 OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间

级)和 (740 ± 883) (Ⅳ级); OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间的排序($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)由大到小为 $(2\ 421\pm 1\ 356)$ (Ⅳ级)、 $(1\ 070\pm 348)$ (Ⅲ级)、 $(1\ 036\pm 789)$ (Ⅱ级)和 (671 ± 499) (Ⅰ级),见表4. OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和 OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间

表4 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和 OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀不同空气质量等级下 PM₁ 中金属元素浓度¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Concentration of trace elements in PM ₁ in different air quality levels during OP ₂₀₁₈₋₂₀₁₉ and OP ₂₀₁₉₋₂₀₂₀ / $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$								
项目	OP ₂₀₁₈₋₂₀₁₉				OP ₂₀₁₉₋₂₀₂₀			
	Ⅰ级	Ⅱ级	Ⅲ级	Ⅳ级	Ⅰ级	Ⅱ级	Ⅲ级	Ⅳ级
Ca	250 ± 880	269 ± 879	131 ± 148	112 ± 149	222 ± 484	257 ± 608	197 ± 404	617 ± 1 303
K	186 ± 83.4	438 ± 331	606 ± 234	790 ± 304	171 ± 99.3	327 ± 181	402 ± 168	929 ± 266
Al	99.4 ± 142	132 ± 206	250 ± 468	156 ± 178	49.5 ± 35.8	77.1 ± 70.8	67.0 ± 53.5	114 ± 77.0
Na	88.1 ± 53.4	141 ± 78.2	213 ± 105	256 ± 101	94.9 ± 81.4	155 ± 91.4	143 ± 66.8	284 ± 124
Fe	71.8 ± 39.7	133 ± 63.0	211 ± 76.4	293 ± 137	79.7 ± 36.2	131 ± 86.9	169 ± 62.6	242 ± 101
Zn*	29.8 ± 14.2	61.3 ± 35.3	77.4 ± 33.9	137 ± 62.9	25.2 ± 13.9	51.9 ± 46.9	59.4 ± 23.3	106 ± 48.9
Mg	14.7 ± 10.8	27.8 ± 34.6	33.6 ± 28.2	27.8 ± 22.4	13.5 ± 20.8	22.6 ± 14.4	15.0 ± 11.7	31.4 ± 16.5
Pb*	9.36 ± 5.64	19.0 ± 7.40	27.3 ± 9.43	40.7 ± 12.9	6.87 ± 4.43	13.9 ± 6.33	21.5 ± 6.8	36.6 ± 14.3
Mn*	7.83 ± 4.41	15.8 ± 9.01	23.0 ± 8.15	36.0 ± 16.3	6.60 ± 3.85	13.6 ± 9.63	21.0 ± 12.6	27.7 ± 11.4
Ti	3.88 ± 2.23	6.57 ± 3.60	12.4 ± 22.3	12.0 ± 16.6	4.96 ± 1.94	6.16 ± 2.76	6.37 ± 2.82	8.49 ± 4.80
Cr [#]	3.16 ± 2.77	5.30 ± 11.2	4.51 ± 1.61	7.99 ± 8.73	3.84 ± 1.84	3.37 ± 1.52	3.69 ± 1.16	5.04 ± 1.74
Cu*	2.82 ± 1.70	6.03 ± 3.90	7.05 ± 2.26	10.9 ± 3.62	3.06 ± 2.02	4.29 ± 2.04	6.51 ± 1.51	9.56 ± 4.12
As [#]	2.67 ± 2.56	3.26 ± 1.71	4.85 ± 1.75	8.70 ± 8.14	1.30 ± 0.74	2.09 ± 1.02	2.57 ± 0.72	4.03 ± 1.01
Ni [#]	2.07 ± 2.60	2.74 ± 1.64	3.10 ± 1.34	4.22 ± 1.91	1.37 ± 0.98	1.73 ± 1.13	2.01 ± 0.49	2.96 ± 1.28
V*	1.45 ± 2.56	2.74 ± 2.55	3.28 ± 3.20	2.73 ± 2.76	1.17 ± 1.33	1.08 ± 1.03	0.57 ± 0.48	0.61 ± 0.39
Ba	1.00 ± 0.62	3.26 ± 8.49	2.51 ± 1.49	2.57 ± 1.22	0.99 ± 0.80	1.60 ± 1.23	2.40 ± 1.28	4.02 ± 2.30
Mo	0.25 ± 0.14	0.53 ± 0.28	0.74 ± 0.38	0.84 ± 0.29	0.34 ± 0.26	0.45 ± 0.41	0.78 ± 0.55	1.03 ± 0.44
Cd [#]	0.23 ± 0.11	0.51 ± 0.22	0.75 ± 0.32	1.19 ± 0.51	0.15 ± 0.11	0.33 ± 0.19	0.47 ± 0.18	1.20 ± 0.74
Ag	0.13 ± 0.12	0.17 ± 0.23	0.21 ± 0.16	0.20 ± 0.06	0.10 ± 0.20	0.10 ± 0.05	0.13 ± 0.04	0.18 ± 0.06
Co [#]	0.08 ± 0.06	0.14 ± 0.07	0.16 ± 0.06	0.27 ± 0.11	0.07 ± 0.04	0.09 ± 0.05	0.11 ± 0.04	0.18 ± 0.06
总金属元素浓度	740 ± 883	1 246 ± 1 315	1 600 ± 760	1 885 ± 734	671 ± 499	1 036 ± 789	1 070 ± 348	2 421 ± 1 356
总金属元素浓度 PM ₁ / %	4.62 ± 6.85	3.85 ± 5.11	2.73 ± 1.35	2.23 ± 0.70	4.15 ± 2.44	2.74 ± 1.57	1.57 ± 0.47	2.40 ± 1.28

1) * 为非致癌金属元素; # 为致癌金属元素

PM₁ 中金属元素浓度低于哈尔滨 (21 320 ng·m⁻³)^[6] 和石家庄 (3 466.82 ng·m⁻³)^[7] 秋冬季的观测结果,与北京 (1 790 ng·m⁻³)^[1] 相近(表 5)。

观测期间 PM₁ 中 Ca、K 和 Al 占金属元素的质量分数较大,影响金属元素浓度整体变化。OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间空气质量为 IV 级时, Ca 和 K 浓度分别是 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 的 5.51 倍和 1.18 倍。与 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 相比, OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 空气质量为 III 级时 K 和 Al 浓度分别下降 33.7% 和 73.2%。有研究表明 Ca 和 Al 来源与土壤尘、建筑扬尘有关^[31], 观测期间采样点位周围扬尘源贡献较高,表明对扬尘源的管控还存在疏漏,与郑州冬季的观测结果一致^[17]。K 来自生物质燃烧^[1,32], 因此 K 浓度变化可能与农村地区秋季秸秆燃烧,及冬季炊事、取暖时燃料燃烧排放有关。

与 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 相比, OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间不同空气质量等级下非致癌元素 (Pb、Zn、Cu 和 Mn) 浓度整体下降。与 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 相比, OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间空气质量为 III 级时 Pb、Zn、Cu 和 Mn 浓度分别下降 21.2%、23.3%、7.69% 和 8.74%; 当空气质量为 IV 级时 Pb、Zn、Cu 和 Mn 浓度分别下降 10.1%、22.4%、12.5% 和 23.0%, 与 Zhang 等^[1] 在北京秋季的观测结果相比较。运用 SPSS 23 软件分析了 Zn、Pb、Cu 和 Mn 的相关性,结果表明 4 种元素显著相关,推测与机动车尾气排放和车辆机械磨损有关^[25,33,34]。OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 期间空

气质量为 III 级时 $\rho(V)$ 最高,为 (3.28 ± 3.20) ng·m⁻³; OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间空气质量为 I 级时 $\rho(V)$ 最高,为 (1.17 ± 1.33) ng·m⁻³。V 主要来自船舶燃油排放^[14]。与 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 相比, OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间不同空气质量等级 (I 级、II 级、III 级和 IV 级) 下 V 浓度分别下降 19.0%、60.5%、82.7% 和 77.5%, 推测与船舶国内排放控制区域 (DECA) 政策有关,青岛周边海域船舶燃油品质提升导致 V 浓度大幅降低^[35]。

OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 期间空气质量为 IV 级时致癌元素 $\rho(As)$ 为 (8.70 ± 8.14) ng·m⁻³, 超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 限值 (6 ng·m⁻³) 的 31.0%。大气中 As 主要与煤炭燃烧有关^[36,37], 青岛市区秋冬季集中供暖及农村地区散煤燃烧均会造成 As 排放量增加。与 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 相比, OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间不同空气质量等级下 (I 级、II 级、III 级和 IV 级) As 浓度分别下降 51.7%、36.0%、47.0% 和 53.6%, 推测与 2019 年 10 月起实施京津冀及周边地区秋冬季煤炭燃烧清洁专项行动计划有关,山东省部分城市关停城郊燃煤炉窑以及开展农村散煤治理。与 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ 相比, OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀ 期间空气质量为 II 级、III 级和 IV 级时 Cr 浓度分别下降 36.4%、18.2% 和 36.9%; I 级时提高 21.6%。Cr 主要来自工业排放^[17], 与哈尔滨 (100 ng·m⁻³)^[6], 石家庄 (22.2 ng·m⁻³)^[7] 等工业发达的城市相比较。

表 5 其他城市 PM₁ 中金属元素浓度¹⁾/ng·m⁻³

Table 5 Trace element concentration in PM₁ in other cities/ng·m⁻³

项目	石家庄	东莞	北京	哈尔滨	香港	天津	威尼斯	蔚山	德黑兰	法兰克福
Ca			140	6 280	70		421	488.6		
K				1 220	510		772	236.7		
Al	2 420		160	480	90	250	124	238.8	65.4	
Na			890	9 870	290		176	343.4		
Fe	655		140	1 370	260	170	101	202.9	166	
Zn	148	67.7	150	450	180	44	39.6	130.3	161	
Mg			130	540	60			261.8		
Pb	47.3	12	90	140	40	11.6	10.5	43.4	70.7	4.8
Mn	42.0	3.9	30	40	20	6.5	8.8	5.8	22.5	3.0
Ti	41.5			390	10	5.5	2.2		15.1	5.0
Cr	22.2	1.6	40	100				5.7	2.93	4.0
Cu	30.5	4.4	10	50	10	21.8	12.7	21.1	20.6	11
As	20.9	3.8		300	10		1.5		3.92	0.6
Ni			10	40	10	9.2	1.9	14.7	5.08	2.2
V	38.3	3.5			20		1.9			1.2
Ba				50	20		53		15.0	
Cd	1.12	0.3					1.2	2.6	0.25	
Co									3.45	

1) 石家庄样品采集于 2016 年 1~12 月^[7]; 东莞样品采集于 2011 年 8 月 3 日~2012 年 7 月 31 日^[8]; 北京样品采集于 2016 年 10 月 10 日~11 月 4 日^[1]; 哈尔滨样品采集于 2015 年 1 月^[6]; 香港样品采集于 2004 年 12 月~2005 年 2 月^[9]; 天津样品采集于 2018 年 5 月 6 日~7 月 4 日^[33]; 威尼斯样品采集于 2008 年 7 月~2010 年 5 月^[38]; 蔚山样品采集于 2008 年 4~5 月^[39]; 德黑兰样品采集于 2012 年 5 月~2013 年 5 月^[40]; 法兰克福样品采集于 2009 年 6 月~2010 年 11 月^[41]

2.3 金属元素来源分析

2.3.1 富集因子(EF)

$OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量等级(I、II、III 和 IV 级)下 Mg、Al、Ti、Fe 和 Ag 的 EF 值均小于 10, 表明主要受自然源影响(图 1). $OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间空气质量为 I 级、II 级时, Mg 的 EF 值高于 III 级和 IV 级, 推测与秋冬季沙尘传输有关. 起源于新疆、内蒙古等地区的沙尘气团, 经山西、河南和

河北等地裹挟大量矿物颗粒抵达青岛^[30], 导致本地自然源金属元素浓度显著增长. Mn、K、Ni、Cr、Cu、Mo、Zn、Pb、As 和 Cd 的 EF 值均大于 10, 表明主要受人为源影响. 观测期间 Pb、As、Cd 的 EF 值均大于 1 000, 属于重度富集^[25]. Pb 主要来自机动车尾气排放, 但煤炭燃烧过程也会排放含 Pb 污染物^[42]; As、Cd 均与煤炭燃烧排放有关^[43], 表明青岛市秋冬季燃煤源是主要的人为排放源.

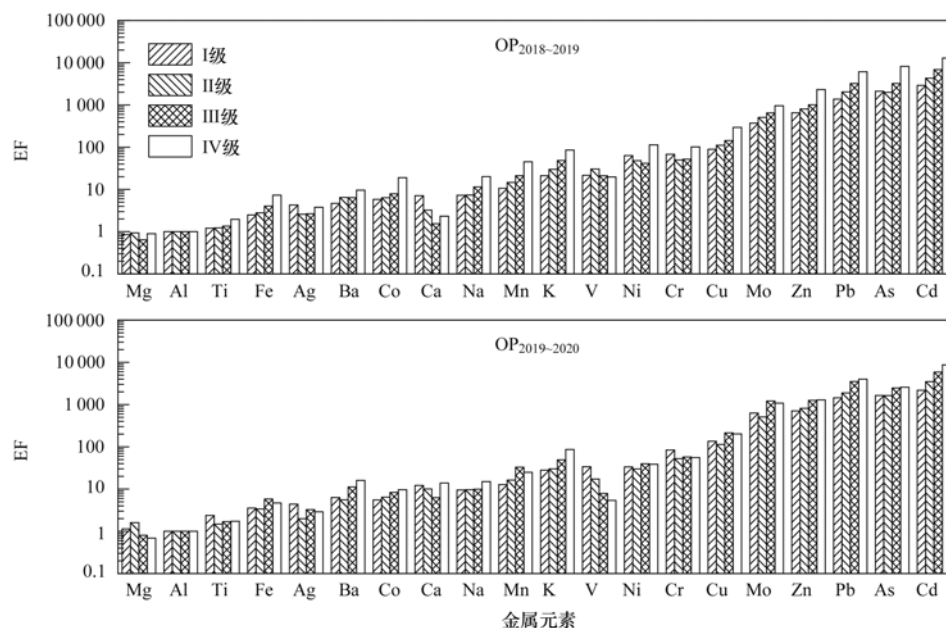


图1 $OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 不同空气质量等级下金属元素的 EF 值

Fig. 1 EF values of trace elements in different air quality levels during $OP_{2018-2019}$ and $OP_{2019-2020}$

2.3.2 比值法

V/Ni 可用于指征区域内受船舶排放源影响的程度, 当 $V/Ni > 0.7$ 时^[44], 则表明该区域内受船舶排放源影响. $OP_{2018-2019}$ 期间不同空气质量等级(I、II、III 和 IV 级)下 V/Ni 分别为 0.56 ± 0.58 、 1.06 ± 0.84 、 1.01 ± 0.86 和 0.57 ± 0.48 , 表明当空气质量为 II 级、III 级时青岛市显著受船舶排放源影响. 虽然当空气质量为 IV 级时 V/Ni 小于 0.7, 但该阶段下青岛仍可能受船舶排放源影响, 推测与发生重度污染时来自燃煤源排放的 Ni 浓度增长有关^[17], 导致 V/Ni 偏小. $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量等级(I、II、III 和 IV 级)下 V/Ni 分别为 1.07 ± 1.00 、 0.99 ± 1.53 、 0.28 ± 0.27 和 0.24 ± 0.17 . 实施 DECA 政策后, 船用燃油品质提升使排放含 V 颗粒浓度降低, V/Ni 作为判断区域内受船舶源影响的限值需进一步探究^[45].

当 K/Na 范围在 0.6 ~ 2.9 时, 则表明该地区主要受生物质燃烧影响^[23]. $OP_{2018-2019}$ 期间不同空气质量等级(I、II、III 和 IV 级)下 K/Na 分别为 3.11 ± 0.49 、 3.15 ± 1.03 、 3.42 ± 1.72 和 2.50 ± 1.34 ;

$OP_{2019-2020}$ 期间 K/Na 分别为 3.68 ± 1.41 、 2.89 ± 1.43 、 2.46 ± 0.90 和 2.47 ± 1.61 . 结果表明当空气质量为 IV 级时, 青岛市显著受生物质燃烧影响, 与 2.2 节中 K 浓度特征变化结论一致.

2.3.3 气流后向轨迹

$OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量等级下长距离传输气团主要起源于俄罗斯和蒙古境内, 经过内蒙古、河北、北京和天津等省市, 进入山东, 最终抵达青岛. 长程传输气团在空气质量等级为 I 级和 II 级时贡献率超过了 50%, 甚至达到 84% (图 2). 短程传输气团主要起源于山东、河南、河北和江苏等省市, 在空气质量为 III 级和 IV 级时贡献率达到了 60% 以上. 短程传输气团受陆地气团和海洋气团共同影响, 与 $OP_{2018-2019}$ 相比, $OP_{2019-2020}$ 期间海洋气团贡献率高于陆地气团. $OP_{2018-2019}$ 期间空气质量为 III 级时, 海洋气团贡献为 17.65%; $OP_{2019-2020}$ 期间空气质量为 I 级时, 贡献为 16.00%, 均显著高于其他空气质量时海洋气团的贡献率. 海洋传输气团将船舶排放的污染物传输至陆地, 影响青岛环境空气质量^[9,45], 这与 2.2 节中 V 浓度变化特征一致. V 主要

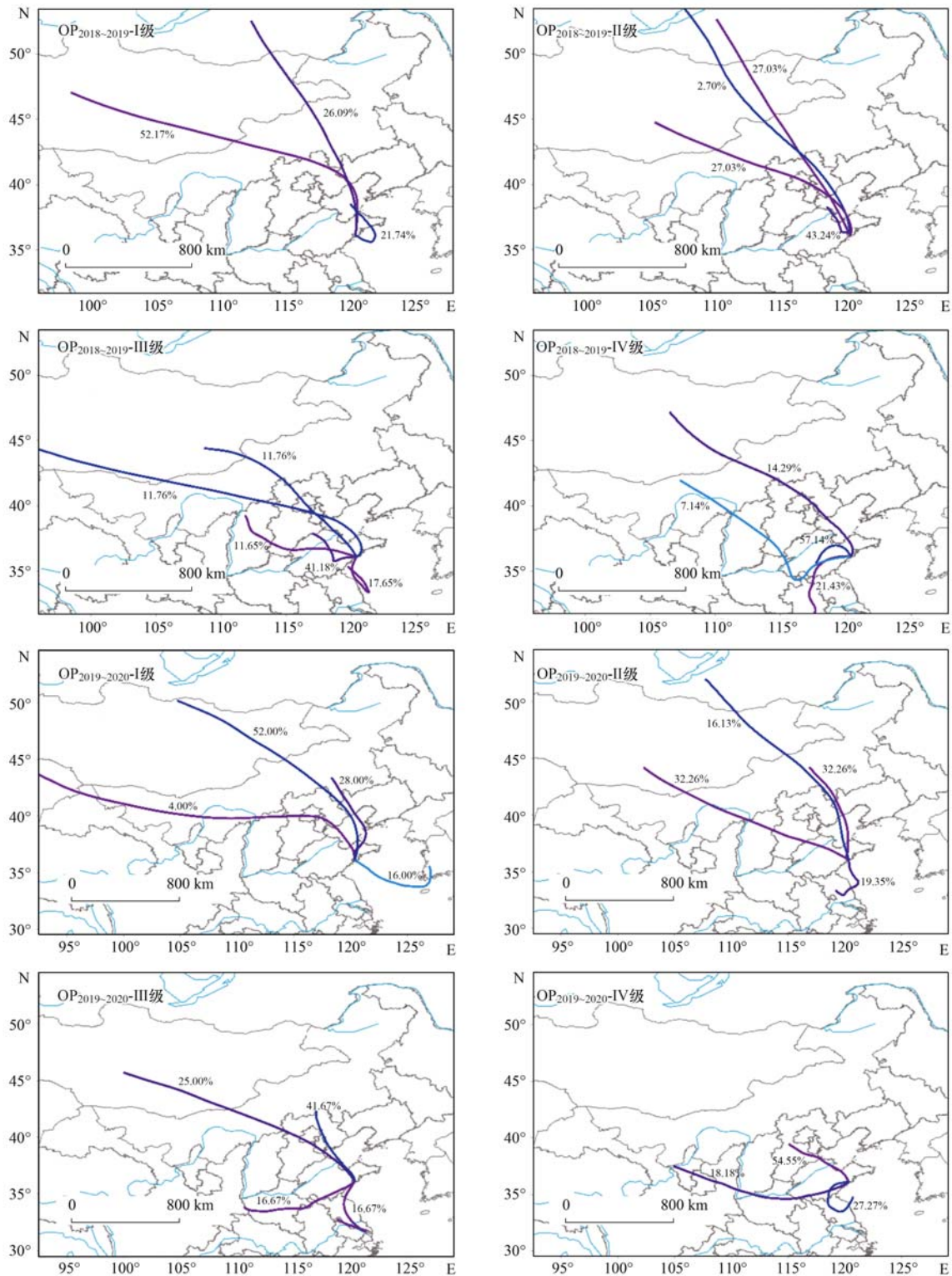


图2 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀不同空气质量下气流后向轨迹

Fig. 2 Airmass backward trajectory cluster of PM₁ in different air quality levels during OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ and OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀

来自船舶排放,与Zhao等^[46]对东亚沿海地区V的模拟结果一致,船舶排放对V的贡献超过60%.

2.4 健康风险评估

OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间不同空气质量等级下不同人群非致癌元素的HQ值由高到低排列均为:Mn、Pb、Zn、Cu和V(图3);致癌元素的HQ值由

低到高排列均为Ni、Cd、As、Co和Cr. OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间,除Mn以外,其余致癌元素和非致癌元素的HQ值均低于1,表明由Pb、Zn、Cu、V、Ni、Cd、As、Co和Cr引起的非致癌风险概率较低. OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间不同空气质量等级下不同人群Mn的HQ值范围为0.07~1.22. 在OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉

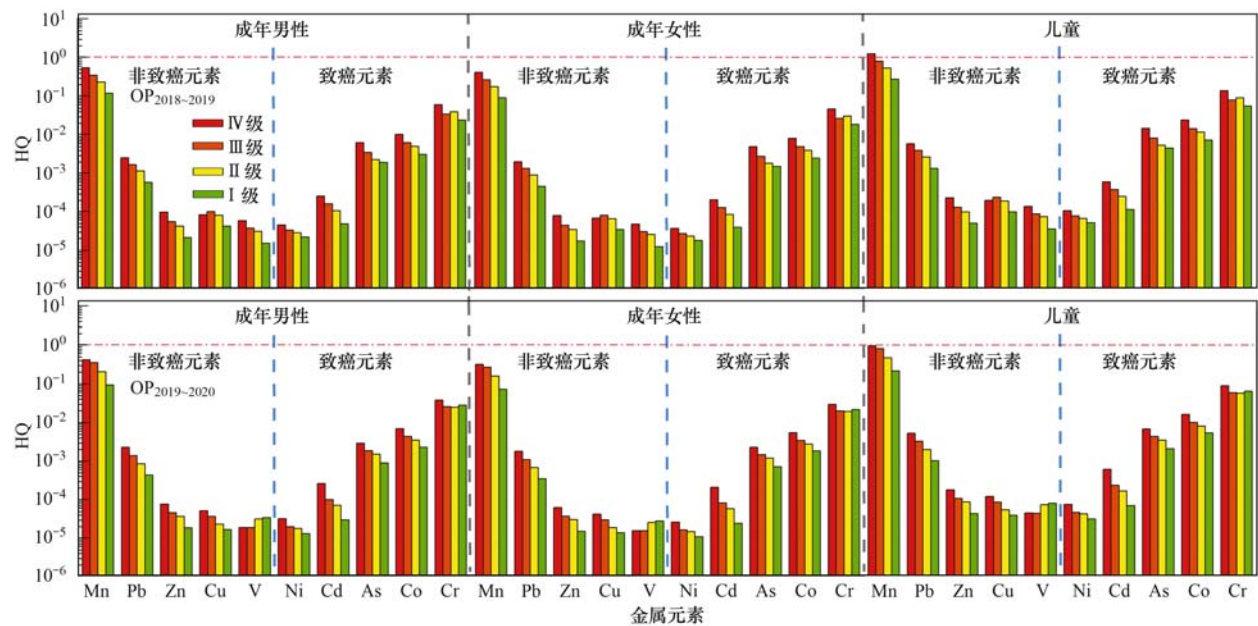


图3 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀不同空气质量下不同人群致癌元素和非致癌元素的危害系数(HQ)

Fig. 3 HQ of carcinogenic and non-carcinogenic elements for different populations in different air quality levels during OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ and OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀

期间当空气质量为IV级时,儿童的HQ_{Mn}值大于1.长期吸收大气中含Mn颗粒会对肢体行为产生影响,出现典型的震颤麻痹综合征.Mn的非致癌风险系数较高,建议加强管控含Mn污染源的排放,与张晓茹等^[20]和张恒等^[47]的风险评估结果一致.

OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间不同空气质量等级下各人群致癌元素(As、Cr、Ni、Cd和Co)的ILCR值由大到小排列整体均为IV、Ⅲ、Ⅱ和Ⅰ级

(图4).观测期间致癌元素的ILCR值由大到小排序均为Cr、As、Cd、Ni和Co.观测期间Ni和Co的ILCR值均低于 10^{-6} ,致癌风险较低.As和Cd的ILCR值低于 10^{-4} ,但高于 10^{-6} ,表明存在致癌概率,但可接受.OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉期间IV级Cr的ILCR值高于 10^{-4} ,存在致癌风险,但与OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀相比下降36.9%,表明管控Cr排放对人群健康产生了积极影响.

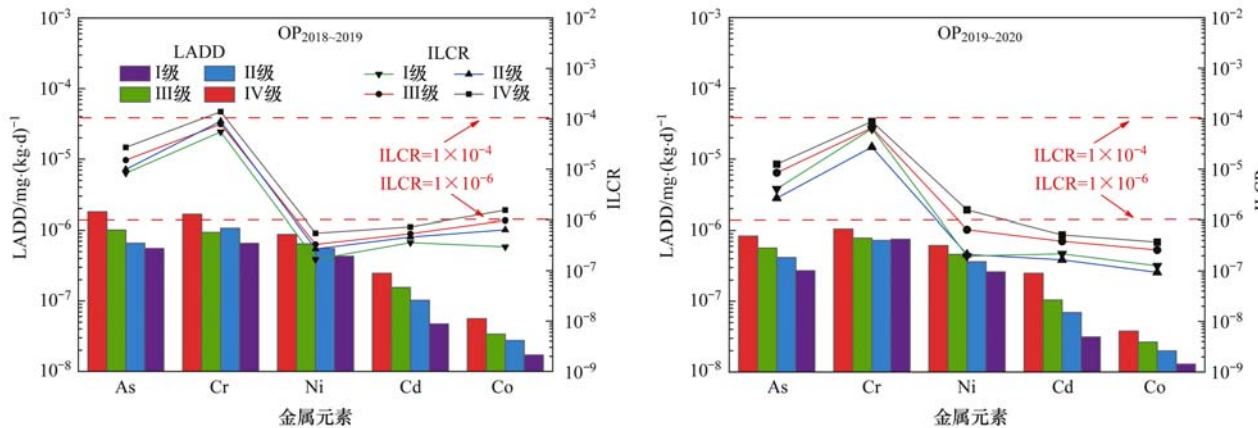


图4 OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉和OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀不同空气质量下致癌元素的终生日均暴露剂量(LADD)和终生致癌风险概率(ILCR)

Fig. 4 LADD and ILCR of carcinogenic elements in different air quality levels during OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉ and OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀

3 结论

(1)与OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉相比,OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间空气质量为Ⅰ级、Ⅱ级和Ⅲ级时金属元素总浓度分别下降9.32%、16.8%、33.1%;Ⅳ级时增长28.4%,与PM₁中Ca、K和Al浓度变化有关,受扬尘源和生物质燃烧源影响较大.

(2)与OP₂₀₁₈₋₂₀₁₉相比,OP₂₀₁₉₋₂₀₂₀期间不同空气质量等级下V浓度分别下降19.0%、60.5%、82.7%和77.5%.推测与DECA政策有关,青岛周边海域船舶燃油品质提升导致V浓度大幅降低.由富集因子、比值法和气流后向轨迹结果进一步表明V浓度变化主要受DECA政策影响.然而,实施DECA政策后,V/Ni值作为判断区域内受船舶源影响的限值仍

需进一步探究.

(3) $OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量等级下 Mn 的 HQ 值范围为 0.07 ~ 1.22, 建议加强管控含 Mn 污染源的排放. $OP_{2018-2019}$ 和 $OP_{2019-2020}$ 期间不同空气质量下 As、Cd 的终生致癌风险概率(ILCR) 值低于 10^{-4} , 但高于 10^{-6} , 表明存在致癌概率, 但仍可接受. $OP_{2018-2019}$ 期间空气质量为 IV 级时 Cr 的 ILCR 值高于 10^{-4} , 存在致癌风险, 需继续加强管控工业企业 Cr 排放.

参考文献:

- [1] Zhang Y Y, Lang J L, Cheng S Y, *et al.* Chemical composition and sources of PM_1 and $PM_{2.5}$ in Beijing in autumn[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 72-82.
- [2] Huang M J, Sun H R, Liu H T, *et al.* Atmospheric arsenic deposition in the Pearl River Delta Region, South China: Influencing factors and speciation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 2506-2516.
- [3] Sha Q E, Lu M H, Huang Z J, *et al.* Anthropogenic atmospheric toxic metals emission inventory and its spatial characteristics in Guangdong province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **670**: 1146-1158.
- [4] Zhang L, Gao Y, Wu S L, *et al.* Global impact of atmospheric arsenic on health risk: 2005 to 2015 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, **117**(25): 13975-13982.
- [5] 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 等. 保定地区 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 38-44.
- [6] Lei W K, Li X R, Zhang L, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ collected in Baoding[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 38-44.
- [7] Wang K, Wang W Y, Li L L, *et al.* Seasonal concentration distribution of $PM_{1.0}$ and $PM_{2.5}$ and a risk assessment of bound trace metals in Harbin, China: Effect of the species distribution of heavy metals and heat supply[J]. *Scientific Reports*, 2020, **10**(1), doi: 10.1038/s41598-020-65187-7.
- [8] 闫丽娜, 左昊, 张聚全, 等. 石家庄市大气 PM_1 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中重金属元素分布特征及来源的对比研究[J]. *地学前缘*, 2019, **26**(3): 263-270.
- [9] Yan L N, Zuo H, Zhang J Q, *et al.* Comparative study on the distribution characteristics and sources of heavy metal elements in PM_1 , $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Shijiazhuang city[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, **26**(3): 263-270.
- [10] 刘立, 胡辉, 李嫻, 等. 东莞市 PM_1 中重金属元素的污染特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(2): 303-309.
- [11] Liu L, Hu H, Li X, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of heavy metals in PM_1 at Dongguan, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(2): 303-309.
- [12] Cheng Y, Zou S C, Lee S C, *et al.* Characteristics and source apportionment of PM_1 emissions at a roadside station[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **195**: 82-91.
- [13] 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 等. 北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 997-1003.
- [14] Zhang X, Zhao X M, Meng X J, *et al.* Particle size distribution and human health risk assessment of heavy metals in atmospheric particles from Beijing and Xinxiang during summer [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 997-1003.
- [15] 郝娇, 葛颖, 何书言, 等. 南京市秋季大气颗粒物中金属元素的粒径分布[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(12): 4409-4414.
- [16] Hao J, Ge Y, He S Y, *et al.* Size distribution characteristics of metal elements in air particulate matter during autumn in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(12): 4409-4414.
- [17] Valotto G, Squizzato S, Masiol M, *et al.* Elemental characterization, sources and wind dependence of PM_1 near Venice, Italy[J]. *Atmospheric research*, 2014, **143**: 371-379.
- [18] 张强, 薛迪, 王爽, 等. 青岛市 $PM_{2.5}$ 重污染天气演变过程分析[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(10): 3623-3635.
- [19] Zhang Q, Xue D, Wang S, *et al.* Analysis on the evolution of $PM_{2.5}$ heavy air pollution process in Qingdao [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3623-3635.
- [20] Bie S J, Yang L X, Zhang Y, *et al.* Source appointment of $PM_{2.5}$ in Qingdao Port, East of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **755**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142456.
- [21] Chen D S, Wang X T, Nelson P, *et al.* Ship emission inventory and its impact on the $PM_{2.5}$ air pollution in Qingdao Port, North China[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **166**: 351-361.
- [22] 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 等. 华中地区冬季灰霾天气下 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4593-4601.
- [23] Li X Y, Mao Y, Chen Z L, *et al.* Characteristics and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ under winter haze conditions in Central China: a case study of Huanggang, Hubei province [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4593-4601.
- [24] 姚森, 王乾恒, 薛妍, 等. 郑州市冬季大气 $PM_{2.5}$ 金属元素来源及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(5): 2329-2335.
- [25] Yao S, Wang Q H, Xue Y, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of metal elements in ambient $PM_{2.5}$ in the winter of Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2329-2335.
- [26] Xu H X, Wang Y, Liu R H, *et al.* Spatial distribution, chemical speciation and health risk of heavy metals from settled dust in Qingdao Urban Area[J]. *Atmosphere*, 2019, **10**(2), doi: 10.3390/atmos10020073.
- [27] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [28] 张晓茹, 孔少飞, 银燕, 等. 亚青会期间南京大气 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及风险[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(1): 1-11.
- [29] Zhang X R, Kong S F, Yin Y, *et al.* Sources and risk assessment of heavy metals in ambient $PM_{2.5}$ during Youth Asian Game period in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 1-11.
- [30] Wu R D, Zhou X H, Wang L P, *et al.* $PM_{2.5}$ characteristics in Qingdao and across coastal cities in China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(4), doi: 10.3390/atmos8040077.
- [31] Zhang N, Han B, He F, *et al.* Characterization, health risk of heavy metals, and source apportionment of atmospheric $PM_{2.5}$ to children in summer and winter: an exposure panel study in Tianjin, China[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2015, **8**(4): 347-357.
- [32] Prakash J, Lohia T, Mandariya A K, *et al.* Chemical characterization and quantitative assessment of source-specific health risk of trace metals in $PM_{1.0}$ at a road site of Delhi, India [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(9): 8747-8764.

- [24] 中国环境科学研究院. 典型地区居民金属环境总暴露量及贡献比手册[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [25] 王伟, 孔少飞, 刘海彪, 等. 南京市春节前后大气 PM_{2.5} 中重金属来源及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(7): 2186-2195.
Wang W, Kong S F, Liu H B, *et al.* Sources and risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} around 2014 spring festival in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 2186-2195.
- [26] HJ 633-2012, 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].
- [27] 宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 等. 2018 年石家庄市秋冬季典型霾污染特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 4755-4763.
Su W K, Bao X L, Ni S Y, *et al.* Characteristics of haze pollution episodes during autumn and winter in 2018 in Shijiazhuang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 4755-4763.
- [28] Xu J, Wang Q Z, Deng C R, *et al.* Insights into the characteristics and sources of primary and secondary organic carbon: High time resolution observation in urban Shanghai[J]. Environmental Pollution, 2018, **233**: 1177-1187.
- [29] 王永晓, 曹红英, 邓雅佳, 等. 大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3575-3584.
Wang Y X, Cao H Y, Deng Y J, *et al.* Distribution and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matter and dust[J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3575-3584.
- [30] 彭倩倩, 刘晓环, 杜金花, 等. 青岛冬季霾-沙尘重污染过程 PM₁ 理化特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(9): 3731-3740.
Peng Q Q, Liu X H, Du J H, *et al.* Physicochemical characteristics and source analysis of PM₁ during winter haze-dust pollution event in Qingdao[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(9): 3731-3740.
- [31] 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 等. 厦门海沧区 PM_{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4061-4070.
Zhao L S, Yu R L, Xu L L, *et al.* Pollution assessment and source analysis of metals in PM_{2.5} in Haicang District, Xiamen city, China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4061-4070.
- [32] 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.
- [33] Khan J Z, Sun L, Tian Y Z, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM₁ and PM_{2.5} in Tianjin, China: Impacts of biomass burning and primary biogenic sources[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, **99**: 196-209.
- [34] 周安琪, 刘建伟, 周旭, 等. 北京大气 PM_{2.5} 载体金属浓度、来源及健康风险的城郊差异[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 2595-2603.
Zhou A Q, Liu J W, Zhou X, *et al.* Concentrations, sources, and health risks of PM_{2.5} carrier metals in the Beijing urban area and suburbs[J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 2595-2603.
- [35] Zhang X, Zhang Y, Liu Y M, *et al.* Changes in the SO₂ level and PM_{2.5} components in Shanghai driven by implementing the ship emission control policy[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(19): 11580-11587.
- [36] 刘建伟, 晁思宏, 陈艳姣, 等. 北京市不同年龄人群 PM_{2.5} 载体重金属的健康风险[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(4): 1540-1549.
Liu J W, Chao S H, Chen Y J, *et al.* Health risk of PM_{2.5}-bound heavy metals for different age population in Beijing, China[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(4): 1540-1549.
- [37] 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.
- [38] Squizzato S, Masiol M, Agostini C, *et al.* Factors, origin and sources affecting PM₁ concentrations and composition at an urban background site[J]. Atmospheric Research, 2016, **180**: 262-273.
- [39] Hieu N T, Lee B K. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea[J]. Atmospheric Research, 2010, **98**(2-4): 526-537.
- [40] Hassanvand M S, Naddafi K, Faridi S, *et al.* Characterization of PAHs and metals in indoor/outdoor PM₁₀/PM_{2.5}/PM₁ in a retirement home and a school dormitory[J]. Science of the Total Environment, 2015, **527-528**: 100-110.
- [41] Wiseman C L S, Zereini F. Characterizing metal (loid) solubility in airborne PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids[J]. Atmospheric Environment, 2014, **89**: 282-289.
- [42] 李雪梅, 牟玲, 田妹, 等. 山西大学城 PM_{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4825-4831.
Li X M, Mu L, Tian M, *et al.* Characteristics, sources, and health risks of elements in PM_{2.5} in Shanxi University Town[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4825-4831.
- [43] 刘恒嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 等. 新乡市大气 PM_{2.5} 载体金属元素季节分布、来源特征与健康风险[J]. 环境科学, 2021, **42**(9): 4140-4150.
Liu H J, Jia M K, Liu Y L, *et al.* Seasonal variation, source identification, and health risk of PM_{2.5}-bound metals in Xinxiang[J]. Environmental Science, 2021, **42**(9): 4140-4150.
- [44] Zhang F, Chen Y J, Tian C G, *et al.* Identification and quantification of shipping emissions in Bohai Rim, China[J]. Science of the Total Environment, 2014, **497-498**: 570-577.
- [45] Liu Z Y, Zhang H Y, Zhang Y S, *et al.* Characterization and sources of trace elements in PM₁ during autumn and winter in Qingdao, Northern China[J]. Science of the Total Environment, 2022, **811**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151319.
- [46] Zhao J R, Zhang Y, Xu H R, *et al.* Trace elements from ocean-going vessels in East Asia: Vanadium and nickel emissions and their impacts on air quality[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2021, **126**(8), doi: 10.1029/2020JD033984.
- [47] 张恒, 周自强, 赵海燕, 等. 青奥会前后南京 PM_{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 28-34.
Zhang H, Zhou Z Q, Zhao H Y, *et al.* Pollution level and health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Nanjing before and after the Youth Olympic Games[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 28-34.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> (4413)
Simulation of PM _{2.5} Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengdu Under the Background of Emission Reduction	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM ₁ During Autumn and Winter in Qingdao	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM _{2.5} -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer	MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risk in Soils of Southern Hilly Areas	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis	ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield	SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb ²⁺ and Cd ²⁺ Adsorption by Soil Around a Dressing Plant	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar	SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4911)