

目次

基于时间序列分解的京津冀区域PM_{2.5}和O₃空间分布特征姚青,丁净,杨旭,蔡子颖,韩素芹 (2487)

基于随机森林的北京城区臭氧敏感性分析周红,王鸣,柴文轩,赵昕 (2497)

基于随机森林模型的四川盆地臭氧污染预测杨晓彤,康平,王安怡,臧增亮,刘浪 (2507)

海口市臭氧浓度统计预报模型的构建与效果评估符传博,林建兴,唐家翔,丹利 (2516)

京津冀地区2015~2020年臭氧浓度时空分布特征及其健康效益评估高冉,李琴,车飞,张艳平,祖永刚,刘芬 (2525)

2022年北京市城区PM_{2.5}水溶性离子含量及其变化特征陈圆圆,崔迪,赵泽熙,常森,景宽,沈秀娥,刘保献 (2537)

郑州市冬春季PM_{2.5}中金属元素污染特征、来源及健康风险评估陶杰,闫慧姣,徐艺斐,荆海涛 (2548)

淄博市供暖前后PM_{2.5}中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险孙港立,吴丽萍,徐勃,高玉宗,赵雪艳,姬亚芹,杨文 (2558)

西安市采暖季过渡期高时间分辨率细颗粒物组分特征及来源解析李萌津,张勇,张倩,田杰,李丽,刘卉昆,冉伟康,王启元 (2571)

天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析卢苗苗,韩素芹,刘可欣,唐晓,孔磊,丁净,樊文雁,王自发 (2581)

基于空间尺度效应的山东省PM_{2.5}浓度时空变化及空间分异地理探测徐勇,韦梦新,邹滨,郭振东,李沈鑫 (2596)

我国典型化工行业VOCs排放特征及其对臭氧生成潜势武婷,崔焱文,肖成德,翟增秀,韩萌 (2613)

廊坊秋季大气污染过程中VOCs二次气溶胶生成潜势及来源分析张敬巧,刘铮,丁文文,朱瑶,曹婷,凌德印,王淑兰,王宏亮 (2622)

景观格局对河流水质影响的尺度效应Meta分析王玉仓,杜晶晶,张禹,吴昊,胡敏韵,陈丁江 (2631)

白洋淀夏季汛期入淀河流水体溶解性有机物的光谱特征及来源孟佳靖,婁红,陈哲,周石磊,底怡玲,武辰彬,王晨光,张家丰,崔建升 (2640)

北京市丰台区永定河以东浅层地下水水化学演变规律及成因分析胡昱欣,周瑞静,宋炜,杨全合,王鑫茹 (2651)

庐庐断裂带(安徽段)浅层地下水水化学特征、控制因素及水质评价刘海,魏伟,宋阳,徐洁,管政亭,黄健敏,赵国红 (2665)

农药施用对兴凯湖水中农药残留的影响及其风险评价王蔚青,徐雄,刘权震,林利华,吕婧,王东红 (2678)

黄河兰州段河岸带土壤中微生物与耐药基因的赋存特征韦程宸,魏枫沂,夏慧,黄魁 (2686)

基于多源数据的巢湖蓝藻水华时空分布及驱动因素分析金晓龙,邓学良,戴睿,徐倩倩,吴月,范裕祥 (2694)

再生水构建水环境中沉水植物附着细菌群落特征贺赞,李雪梅,李宏权,魏琳琳,姜春晖,姜大伟,李魁晚 (2707)

水位波动和植被恢复对三峡水库消落带土壤原核微生物群落结构的交互影响梅渝,黄平,王鹏,朱凯 (2715)

银川市典型湖泊沉积物细菌群落结构及其对重金属的响应关系蒙俊杰,刘双羽,邱小琼,周瑞娟 (2727)

热水解时间对污泥厌氧消化系统微生物群落结构影响分析张含,张涵,王佳伟,高金华,文洋,李相昆,任征然 (2741)

市政污水中吗啡来源辨析耶雪婷,赵悦彤,蒋冰,裴伟,李彦莹,谭冬芹,王德高 (2748)

溱沔河流域生态环境动态遥感评价李艳翠,袁金国,刘博涵,郭豪 (2757)

黄河流域生态系统服务价值时空演化及影响因素王奕洪,洪学莹 (2767)

基于贝叶斯网络的生态系统服务权衡协同关系强度及其空间格局优化:以汾河流域为例蔡进,危小建,江平,梁玉琦 (2780)

贵州高原典型喀斯特县域生境质量时空演变及定量归因李月,冯霞,吴路华,罗光杰,罗红芬 (2793)

2000~2021年黄土高原生态分区NEP时空变化及其驱动因子周怡婷,严俊霞,刘菊,王璞 (2806)

基于SSP-RCP情景的黄土高原土地变化模拟及草原碳储量崔霞,董燕,张露尹,王荣耀 (2817)

京津冀城市群建设用地扩张多情景模拟及其对生态系统碳储量的影响武爱彬,陈辅国,赵艳霞,秦彦杰,刘欣,郭小平 (2828)

西南岩溶区土地利用变化对团聚体稳定性及其有机碳的影响江可,贾亚男,杨琰,陈坚淇,禹朴家 (2840)

不同土地利用方式下土壤有机质分子组成变化的整合分析黄世威,赵一锴,朱馨雨,刘贺雷,刘姣姣,陈稍,陈佳永,张阿凤 (2848)

基于改进麻雀搜索算法优化BP神经网络的土壤有机质空间分布预测胡志瑞,赵万伏,宋根先,王芳,林妍敏 (2859)

不同有机物料施用对菜地磷累积和转化的影响孙凯,崔玉涛,李顺晋,魏冰丽,王媛,杨宏博,王孝忠,张伟 (2871)

集约化柑橘种植抑制土壤磷循环微生物活性周连昊,曾全超,梅唐英泽,汪明霞,谭文峰 (2881)

控释掺混肥对麦玉米轮作体系作物产量和温室气体排放的影响高玮,王学霞,谢建治,陈延华,倪小会,王甲辰,董艳芳,李子双,曹兵 (2891)

生物炭对黄绵土中NO₃-N运移过程影响及模拟白一茹,刘旭,张钰涵,张睿媛,马艳,王幼奇 (2905)

中国农田土壤重金属污染分析与评价杨雳,白宗旭,薄文浩,林静,杨佩佳,陈涛 (2913)

城市土壤和地表灰尘重金属污染研究进展与展望王晓雨,刘恩峰,杨祥梦,王碧莲,林锦阔,颜梦霞,毕世杰 (2926)

场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展陈玥如,高文艳,陈虹任,薛生国,吴川 (2939)

黄河流域山东段近河道煤矿区土壤重金属污染特征及源解析戴文婷,张晖,吴霞,钟鸣,段桂兰,董霖红,张培培,樊洪明 (2952)

拒马河流域河流沉积物与土壤重金属含量及风险评价韩双宝,袁磊,张秋霞,郑焰,李甫成 (2962)

银川市黄河滩区土壤重金属污染特征、生态风险评估及来源解析于路加,马海军,王翠平 (2971)

基于源导向和蒙特卡罗模型的广东省某城市土壤重金属健康风险评估陈莲,邹子航,张培珍,王雨茜,王振江,林森,唐翠明,罗国庆,钟建武,李智毅,王圆 (2983)

西南典型碳酸盐岩高地地质背景区农田重金属化学形态、影响因素及回归模型唐瑞玲,徐进力,刘彬,杜雪苗,顾雪,于林松,毕婧 (2995)

贵州省水田土壤-水稻Hg含量特征与安全种植区划韦美溜,周浪,黄燕玲,庞瑞,王佛鹏,宋波 (3005)

柠檬酸辅助甜高粱对南方典型母质土壤的镉修复效应刘梦宇,罗绪锋,辜娇峰,易轩韬,周航,曾鹏,廖柏寒 (3016)

改性酒糟生物炭对紫色土壤镉形态及水稻吸收镉的影响肖乃川,王子芳,杨文娜,谢永红,代文才,高明 (3027)

生物炭对四环素和铜复合污染土壤生菜生长及污染物累积的影响郑晨格,裴欢欢,张亚珊,李嘉欣,刘奋武,乔星星,秦俊梅 (3037)

基于Meta分析的蚯蚓堆肥对堆肥质量和重金属的影响效应姜继韶,侯睿,崔慧林,闫广轩,刘栋 (3047)

微塑料对土壤N₂O排放及氮素转化的影响研究进展刘一戈,杨安琪,陈舒欣,牛奕奕,卢瑛,李博 (3059)

土地利用对洱海罗时江小流域土壤微塑料污染的影响戴柳云,侯磊,王化,符立松,王艳霞,李晓琳,王万宾,梁启斌 (3069)

养殖海湾淤泥质海岸沉积物微塑料污染特征宋可心,贺金成,李昌文,解思琦,刘宝堃,黄伟,冯志华 (3078)

聚乙烯微塑料对盐渍化土壤微生物群落的影响王志超,李哲,李嘉辰,屈忠义,胡文煊,李卫平 (3088)

鄱阳湖候鸟栖息地微塑料表面细菌群落结构特征与生态风险预测俞锦丽,赵俊凯,罗思琦,景文慧,杨启武,刘淑丽 (3098)

粤闽浙沿海重点城市道路交通节能减排路径徐艺诺,翁大维,王硕,胡喜生,王占永,张园园,张兰怡 (3107)

电动重卡替代柴油重卡的全生命周期碳减排效益分析徐圆圆,龚德鸿,黄正光,杨浪 (3119)

淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险

孙港立^{1,2}, 吴丽萍^{1*}, 徐勃³, 高玉宗⁴, 赵雪艳^{2*}, 姬亚芹⁴, 杨文²

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 山东省淄博生态环境监测中心, 淄博 255000; 4. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 大气中的多环芳烃(PAHs)及其衍生物是影响环境和威胁人类健康的全球性问题. 为了研究淄博市 PM_{2.5} 中 PAHs 及其衍生物的污染特征、来源和健康风险, 于 2020 年 11 月 5 日至 12 月 26 日期间采集 PM_{2.5} 样品, 使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析 PM_{2.5} 中的 16 种常规 PAHs、9 种 NPAHs 和 5 种 OPAHs 的浓度, 利用特征比值法和 PMF 模型对其主要来源进行解析, 并使用基于源解析结果的终生致癌风险模型(ILCR)评估了供暖前后 PAHs 及其衍生物对成年男女的健康风险. 结果表明, 采样期间淄博市 PM_{2.5} 中 \sum_{16} pPAHs、 \sum_{9} NPAHs 和 \sum_{5} OPAHs 浓度均值分别为: (41.61 ± 13.40)、(6.38 ± 5.70) 和 (53.20 ± 53.47) ng·m⁻³, 供暖后 3 类 PAHs 浓度明显增加, 分别为供暖前的 1.31、2.04 和 5.24 倍. 采样期间蒽(Chr)、苯并[a]芘(BaP)和苯并[a]蒽(BaA)为 pPAHs 的优势组分, 9-硝基蒽(9N-Ant)和 2-硝基荧蒽+3-硝基荧蒽(2N-Flt+3N-Flt)为 NPAHs 的优势组分, 蒽醌(ATQ)和苯并蒽酮(BZO)为 OPAHs 的优势组分. 煤和生物质燃烧混合源以及二次生成是采暖后 PM_{2.5} 中 PAHs 及其衍生物增长的主要来源. 采样期间 BaP 毒性当量浓度(TEQ)为 14.5 ng·m⁻³, 供暖后 TEQ 明显增加, 约为供暖前的 1.2 倍. 淄博市 PM_{2.5} 中 PAHs 及其衍生物对成年男性(1.06 × 10⁻⁵)和女性(9.32 × 10⁻⁶)均存在一定的潜在致癌风险. 其中, 汽油车、柴油车和煤炭/生物质排放的 PAHs 造成的健康风险更高.

关键词: PM_{2.5}; 采暖季; 母体多环芳烃(pPAHs); 硝基多环芳烃(NPAHs); 含氧多环芳烃(OPAHs); 源解析; 健康风险

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)05-2558-13 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202304200

Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of PM_{2.5}-bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City

SUN Gang-li^{1,2}, WU Li-ping^{1*}, XU Bo³, GAO Yu-zong⁴, ZHAO Xue-yan^{2*}, JI Ya-qin⁴, YANG Wen²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Zibo Eco-Environment Monitoring Center of Shandong Province, Zibo 255000, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives are a global problem that influences the environment and threatens human health. To investigate the characteristics, sources, and health risk assessment of PM_{2.5}-bound PAHs and their derivatives, PM_{2.5} were collected at an urban site in Zibo from November 5 to December 26, 2020, and the concentrations of 16 conventional PAHs, nine NPAHs, and five OPAHs in PM_{2.5} were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry. Source apportionment of PAHs and their derivatives was conducted using diagnostic ratios and a PMF model, and the health risks of PAHs and their derivatives to adult men and women were evaluated using the source-dependent incremental lifetime cancer risk (ILCR) model. The results showed that the average concentrations of \sum_{16} pPAHs, \sum_{9} NPAHs, and \sum_{5} OPAHs in PM_{2.5} of Zibo City during the sampling period were (41.61 ± 13.40), (6.38 ± 5.70), and (53.20 ± 53.47) ng·m⁻³, respectively. The concentrations of the three PAHs increased significantly after heating, which were 1.31, 2.04, and 5.24 times larger than those before heating. During the sampling period, Chr, BaP, and BaA were the dominant components of pPAHs; 9N-Ant and 2N-Flt + 3N-Flt were the dominant components of NPAHs; and ATQ and BZO were the dominant components of OPAHs. Source apportionment results showed that motor vehicles were the main source of PAHs and their derivatives in PM_{2.5} before heating, whereas after heating, the main sources were the mixed source of coal and biomass combustion and secondary formation. The total BaP equivalent (TEQ) was 14.5 ng·m⁻³ during the sampling period, and the TEQ increased significantly after heating, which was approximately 1.2 times of that before heating. Assisted by the individual PAH source apportionment results, the ILCR of PM_{2.5}-bound PAHs and NPAHs in Zibo City had a certain potential carcinogenic risk for adult males (1.06 × 10⁻⁵) and females (9.32 × 10⁻⁶). Among them, the health risks of PAHs from gasoline vehicles, diesel vehicles, and coal/biomass combustion were significantly higher than those from other emission sources.

Key words: PM_{2.5}; heating season; parent polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs); nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs); oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs); source apportionment; health risk assessment

近年来, 随着各类污染控制措施的实施, 我国重点区域空气质量改善明显, 但秋冬季以 PM_{2.5} 为首

要污染物的重污染天气仍然时常发生. 有研究表明 PM_{2.5} 上附着的大量化学组分(如多环芳烃及其衍生

收稿日期: 2023-04-23; 修订日期: 2023-07-17

基金项目: 淄博生态环境局淄博大气复合污染综合监测网络建设项目(SDGP370300202002000003)

作者简介: 孙港立(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境中多环芳烃及其衍生物监测与评价, E-mail: 365246245@qq.com

* 通信作者, E-mail: wlpzr1106@126.com; zhaoxy@craes.org.cn

物)会对人体造成严重危害^[1].母体多环芳烃(parent polycyclic aromatic hydrocarbons, pPAHs)是一类具有生物累积性以及致癌、致畸和致突变的持久性有机污染物.多环芳烃衍生物,如硝基多环芳烃(nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs)和含氧多环芳烃(oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, OPAHs)较pPAHs表现出更直接和更强的毒性,近年来逐渐成为研究的重点.尽管多环芳烃衍生物浓度低于pPAHs,但它们对人体健康的影响往往更为严重.NPAHs的硝基可以增强与DNA的结合能力,从而增强致癌性.有研究表明2-硝基芴(2N-Flu)的细胞毒性比其母体芴(Flu)高几个数量级^[2,3].NPAHs和OPAHs可以在细胞氧化还原过程中产生自由基,对包括DNA在内的生物大分子造成氧化损伤,如OPAHs中的ATQ所诱导细胞内活性氧(ROS)要显著高于其母体蒽(Ant)^[4].因此开展PAHs及其衍生物浓度特征研究和健康风险评价意义重大.

pPAHs是化石燃料不完全燃烧的重要产物^[5,6],其主要来自火山喷发和森林火灾等自然源以及化石燃料、生物质燃烧、机动车排放和石油挥发等人为源^[7,8].PAHs衍生物除化石燃料燃烧直接排放外,也可由pPAHs直接光解或由大气氧化剂(OH、NO₃和O₃)引发通过均相和非均相反应形成.已有研究表明我国城市PAHs浓度表现出明显的季节性特征^[9],冬季浓度偏高.除不利气象条件影响外,主要与冬季取暖导致的一次排放增加有关^[10];此外,Sun等^[11]研究表明冬季高湿的气象条件,利于NPAHs和OPAHs生成.冬季高浓度PAHs会导致更大的健康风险^[12].目前有关PAHs健康风险的研究多集中在美国EPA优先控制的16种多环芳烃,针对PAHs衍生物毒性和健康风险评价的研究较少,且主要集中在一些大型城市^[11].不同来源的PAHs及其衍生物毒性存在显著差异,Chen等^[13]的研究发现柴油车和二次生成对 \sum NPAHs浓度的贡献率分别为27.3%和18.2%,但这两类源对终生致癌风险增量(ILCR)值的贡献率分别为38.9%和25.6%.Sun等^[11]的研究同样表明基于源解析结果的风险评价更利于从保护人类健康的角度制定具体的污染控制政策.

淄博市位于山东省中部,是一个工业发达的集群城市,也是国内大气污染较为严重的城市之一.近年来随大气污染防治措施的实施,淄博当地空气质量有了很大改善,但仍然面临着严重的空气污染问题,尤其是在冬季供暖期间.目前有关淄博环境空气中PAHs及其衍生物的研究较少,且已有的研究主要集中于pPAHs^[14-16].考虑到淄博市冬季污染较

重,且供暖前后污染源排放强度的变化以及气象条件的改变会对PAHs及其衍生物的组成以及其对人体的毒性当量产生较大影响.因此,本文主要针对淄博市供暖前后PM_{2.5}中PAHs及其衍生物的污染特征、来源解析及潜在健康风险开展研究,以期控制淄博市大气PM_{2.5}中PAHs及其衍生物提供有效的参考依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点布设在淄博市大气复合污染综合监测超级站(118.14°E, 36.86°N)楼顶(距地面约12 m),具体点位如图1所示.采样点北侧为村庄,南侧100 m和东侧480 m处分别为齐鲁大道和鲁山大道,西侧210 m处有一加油站,除此之外,周边无明显工业污染源,点位能够较好地代表淄博市大气污染状况.于2020年11月5日至12月26日期间使用小流量(16.7 L·min⁻¹)采样器(Derenda LVS, 德国)采集PM_{2.5}样品,每个样品采样时长为23 h(09:00至次日08:00).其中,2020年11月5日至12月4日期间为连续采样,12月4~26日期间每隔2 d采一个样品,共获得37个有效样品.根据淄博市供暖时间,将采样时间划分为供暖前(11月5~14日)和供暖后(11月15日至12月26日).采样前石英滤膜(Φ 47 mm, Pall, 美国)使用铝膜包裹放置在马弗炉中在550 °C烘烤3 h以去除有机组分.采样前后滤膜在恒温[(20 ± 1)°C]恒湿[(50 ± 5)%]条件下平衡24 h后,使用百万分之一自动称重天平系统(AWS-1型,康姆德润达,德国)进行称重.称重后滤膜放入滤膜盒,外部用铝箔密封放置冰箱中于-20°C条件下保存直至分析.

采样期间气态污染物O₃、CO、SO₂和NO₂数据分别使用Thermo Scientific 49i、48i、43i和42i进行测定,气象数据来自慧聚数据(<http://hz.hjhj-e.com/home>).

1.2 样品分析

将1/4石英滤膜剪碎放入样品瓶中,加入20 mL二氯甲烷超声提取20 min,将提取液收集到60 mL EPA棕色瓶中,重复3次.之后在(30 ± 1)°C恒温水浴中使用旋转蒸发仪(RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂)将提取液浓缩至5 mL左右,再使用正己烷转置浓缩至大约1 mL.将浓缩提取液转移到Si/Alumina-N固相萃取柱(Si/Alumina-N: 400 mg/200 mg, 3 mL)进行净化.净化过程分两步进行:首先用20 mL正己烷淋洗(弃去流出液);随后,用70 mL正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)洗脱,收集含有

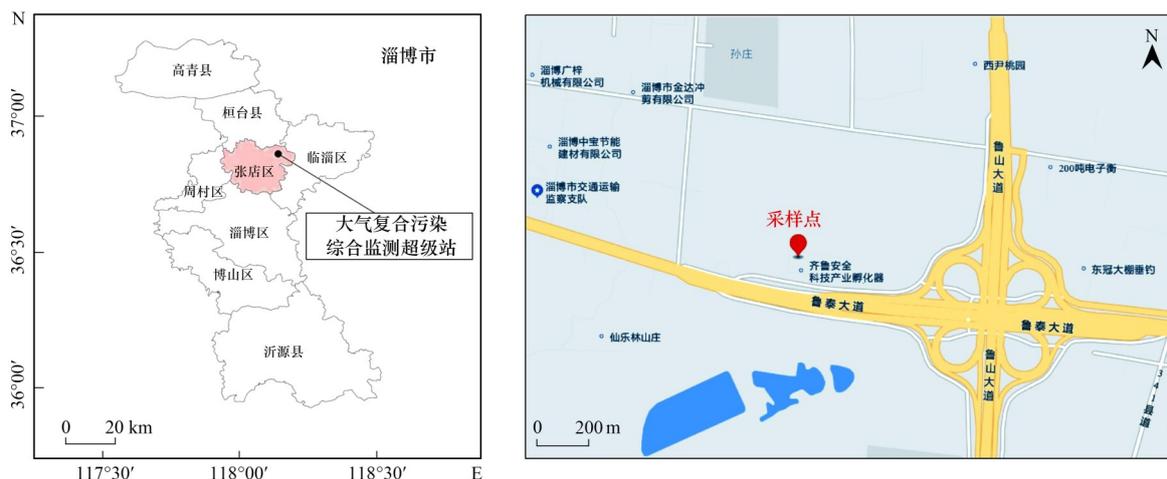


图1 采样点位示意

Fig. 1 Location of sampling site

pPAHs、NPAHs 和 OPAHs 的提取物. 样品洗脱液用氮吹仪(RC-DCY-24SY, 上海佐田)氮吹至近干, 加入内标, 用正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)定容至 0.25 mL. 将定容后的提取液转移到进样瓶中, 上机之前于 -20°C 条件下保存.

使用 GC-MS(Agilent 7890B GC-5977B MSD, 美国 Agilent 公司)分析提取液中的萘(Nap)、蒎(Acy)、蒎烯(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flt)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、蒎(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(IcdP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)和苯并(g,h,i)芘(BghiP)共计 16 种 pPAHs, 3-硝基菲(3N-Phe)、9-硝基菲(9N-Phe)、9-硝基蒽(9N-Ant)、2-硝基荧蒽+3-硝基荧蒽(2N-Flt + 3N-Flt)、3-硝基联苯(3N-BIP)、1-硝基芘(1N-Pyr)、7-硝基苯(a)蒽(7N-BaA)、6-硝基蒎(6N-Chr)、6-硝基苯并(a)芘(6N-BaP)共计 9 种 NPAHs, 以及 1-萘甲醛(NAP-1-ALD)、9-芴酮(9-FO)、蒽醌(ATQ)、苯并蒽-7,12-二酮(BaAQ)、苯并蒽酮(BZO)5 种 OPAHs. 色谱柱型号为 DB-5MS(30 m, 0.25 mm, 0.25 μm , 美国 Agilent 公司). 其中, pPAHs 分析所用电离源为电子电离(EI)源, 具体分析升温程序详见张蕾等^[17]的研究; NPAHs 和 OPAHs 的分析采用负化学电离(NCI)源, 色谱柱分析的仪器条件详见高玉宗等^[18]的研究.

样品前处理及分析过程中均进行了严格的质量控制与质量保证, 上机测定时每 10 个样品为一组, 每组样品设置 1 个空白样, 实验室空白样品中 PAHs 及其衍生物含量均低于样品含量的 10%. 在上机测试过程中, 所有物质的标准曲线回归系数均大于 0.99.

PAHs 空白加标回收率测定中, 替代物的回收率为 64.35% ~ 106.99%, 平均回收率为 76.95%; 常规 PAHs 的加标回收率为 68.52% ~ 127.94%, 平均回收率为 79.71%, 衍生物的加标回收率为 61.25% ~ 135.96%, 平均回收率为 93.08%. 常规 PAHs 检出限范围为 0.03 ~ 0.10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, NPAHs 和 OPAHs 检出限为 0.2 ~ 10.11 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 样品中未检出的污染物浓度均按 0 统计分析.

1.3 PMF 模型

正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)是目前应用较为广泛的源解析方法之一^[19], 主要通过数学统计方法定量解析不同因子对污染物浓度的贡献. PMF 将数据分解成源贡献(G)和因子谱(F)两个矩阵, 利用样品的浓度和不确定度数据进行加权使得目标函数 Q 最小化来获得结果, Q 的计算公式如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (1)$$

式中, Q 为累积残差, i 为样品数, j 为测定的组分种类; p 为 PMF 模型解析的因子数; f 为每个源的成分矩阵; g 为样品中每种污染物的贡献矩阵; u_{ij} 为样品中组分的不确定性.

本文采用美国 EPA PMF 5.0 模型分析了淄博市 2020 年供暖前后 $\text{PM}_{2.5}$ 中 pPAHs、NPAHs 和 OPAHs 的来源. PMF 模型需要组分浓度值和不确定度两个文件^[20]. 当浓度小于或等于方法检测限(MDL)时, 不确定度(Unc)使用 5/6 的 MDL 表示; 当浓度大于 MDL 时, Unc 则使用公式(2)开展计算:

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{Error fraction} \times \text{Concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (2)$$

1.4 健康风险评价

PAHs 的致癌风险通常使用 BaP 毒性当量 (BaP_{eq}) 浓度表示^[7]. 本文中毒性当量因子 (TEFs) 参考 Chen 等^[13] 和 Nisbet 等^[21] 的研究. 根据公式 (3) 计算 PM_{2.5} 中 PAHs 及其衍生物的总 BaP_{eq} (TEQ).

$$TEQ = \sum_{i=1}^n c_i \times TEF_i \quad (3)$$

式中, c_i 为 PAHs 单体浓度, TEF_i 为 PAHs 单体相对于 BaP 毒性当量因子的比值.

各年龄阶段人群的每日吸入暴露水平 (E) 计算如下:

$$E = \sum_{i=1}^n (TEQ_i \times IR \times t) \quad (4)$$

式中, t 为日暴露时间 (对于城市地区的成人, 一天内相当于室外环境每天 8 h); TEQ_i 为第 i 种 PAHs 的 BaP 当量浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$); IR 为呼吸速率 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) [成年男性为 $(19.0 \pm 4.14) \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 成年女性为 $(14.2 \pm 0.63) \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$].

根据公式 (5) 计算了淄博市人群吸入 PAHs 引起的终生癌症风险增量 (ILCR)

$$ILCR = SF \times E \times EF \times ED \times CF / (BW \times AT) \quad (5)$$

式中, SF 为 BaP 呼吸致癌斜率因子 [平均值为 $3.14 (\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$]; E 为每日吸入暴露水平 ($\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$); EF 为暴露频率 ($120 \text{d} \cdot \text{a}^{-1}$); ED 为暴露持续时间 (a) (成人 43 a); CF 为换算因子 ($10^{-6} \text{mg} \cdot \text{ng}^{-1}$); BW 为体重 (kg) [成年男性 $(67.1 \pm 11.4) \text{kg}$, 成年女性 $(57.3 \pm 9.70) \text{kg}$]; AT 为致癌物的平均寿命 ($25\,550 \text{d}$).

2 结果与讨论

2.1 PAHs 及其衍生物浓度特征

图 2 中给出了采样期间淄博市 PM_{2.5} 中 16 种 pPAHs、9 种 NPAHs 和 5 种 OPAHs 的浓度日均值. 在整个采样期间, 淄博市 PM_{2.5} 浓度日均值介于 $34 \sim 283 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 平均值为 $(86 \pm 50) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 采样期间 $\sum_{16} \text{pPAHs}$ 、 $\sum_{9} \text{NPAHs}$ 和 $\sum_{5} \text{OPAHs}$ 的浓度均值分别为 (41.61 ± 13.40) 、 (6.38 ± 5.70) 和 $(53.20 \pm 53.47) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. $\sum_{5} \text{OPAHs}$ 水平与 $\sum_{16} \text{pPAHs}$ 相当, $\sum_{9} \text{NPAHs}$ 浓度水平比 $\sum_{16} \text{pPAHs}$ 低 1 个数量级. 与国内其他城市相比, 淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中 pPAHs 浓度与石家庄采暖前后浓度均值相似 $(40.65 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[22], 低于北京采暖期 $(78 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[10]、哈尔滨冬季 $(215 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[23] 和西安采暖期 $(127 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[24] 等北方供暖城市, 高于广州 $(10.47 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[25]、宁波 $(29.44 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ 和南京 $(23.82 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[26] 等南方城市, 表明供暖对中国北

方城市 pPAHs 浓度的重要贡献. 淄博市 NPAHs 的浓度在北方城市处于中间水平, 高于北京 $(\sum_{10} \text{NPAHs}, 0.78 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[10]、哈尔滨 $(\sum_{16} \text{NPAHs}, 2.35 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[23] 和济南 $(\sum_{16} \text{NPAHs}, 2.26 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[27], 低于兰州 $(\sum_{12} \text{NPAHs}, 8.6 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[28] 和太原 $(\sum_{18} \text{NPAHs}, 9.1 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[29]; 淄博市 $\sum_{5} \text{OPAHs}$ 浓度则是显著高于济南 $(\sum_{5} \text{OPAHs}, 7.88 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[27]、兰州 $(\sum_{8} \text{OPAHs}, 8.88 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[30]、天津 $(\sum_{5} \text{OPAHs}, 9.36 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[18] 和珠江三角洲农村地区 $(\sum_{6} \text{OPAHs}, 8.85 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[31], 北方城市 OPAHs 主要来自煤炭、木柴和秸秆等固体燃料燃烧排放, 表明采样期间淄博市受燃煤和生物质燃烧源的影响较大. 此外, 采样期间 BaP 浓度日均值范围在 $3.43 \sim 11.37 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 明显超出国家日均二级标准限值 $(2.5 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3})$, 需要引起重视.

为对比分析供暖对 PAHs 及其衍生物浓度的影响, 分供暖前 (阶段 I) 和供暖后 (阶段 VI) 对 3 类 PAHs 浓度及组成进行对比分析. 如图 2 和表 1 所示, 供暖后 PM_{2.5} 中 $\sum_{16} \text{pPAHs}$ 、 $\sum_{9} \text{NPAHs}$ 和 $\sum_{5} \text{OPAHs}$ 的浓度均值分别为: (44.46 ± 14.93) 、 (7.40 ± 6.41) 和 $(68.10 \pm 56.68) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 较供暖前浓度 $[(33.92 \pm 2.08)$ 、 (3.63 ± 1.09) 和 $(12.99 \pm 3.40) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 明显增加, 且 OPAHs 增加幅度大于 NPAHs 和 pPAHs. 供暖后 PAHs 及其衍生物浓度上升的原因, 一方面是由于供暖期间供暖锅炉运行、居民家庭散煤及生物质燃烧增加, 导致 PAHs 排放增加; 另一方面供暖后气温降低, 逆温现象发生频率增加, 不利于污染物的垂直扩散, 且风速变小 (表 2), 水平扩散条件减弱, 导致 PAHs 浓度上升. 对比供暖前后 $\sum \text{pPAHs} / \sum \text{PAHs}$ 、 $\sum \text{NPAHs} / \sum \text{PAHs}$ 和 $\sum \text{OPAHs} / \sum \text{PAHs}$ 值发现, 供暖后 $\sum \text{pPAHs} / \sum \text{PAHs}$ 和 $\sum \text{NPAHs} / \sum \text{PAHs}$ 较供暖前有所降低, 而 $\sum \text{OPAHs} / \sum \text{PAHs}$ 显著增加, 再次说明供暖后 OPAHs 增长更为显著. 有研究表明 OPAHs 的产生主要与固体燃料燃烧和机动车排放相关^[32], 说明供暖后燃烧源和机动车排放的贡献增加.

根据 PAHs 及其衍生物浓度增长幅度不同将供暖后时期划分为 4 个阶段 (阶段 II ~ 阶段 V). 其中, 11 月 15 ~ 23 日期间 (阶段 II) PAHs 及其衍生物浓度水平波动不大且与供暖前接近; 11 月 24 ~ 29 日期间 (阶段 III) OPAHs 和 NPAHs 浓度上升明显, 分别是阶段 II 的 9 倍和 2 倍左右; 11 月 30 日至 12 月 14

日期间(阶段Ⅳ)OPAHs和NPAHs浓度下降明显,分别为阶段Ⅲ的51%和66%;12月17~26日期间(阶段Ⅴ)OPAHs和NPAHs浓度再次出现明显上升趋势,分别为阶段Ⅳ的3倍和4倍左右;各个阶段浓度出现明显差异可能与源排放强度以及气象条件变化有关.对比各阶段PAHs浓度水平发现(图2),与供暖前(阶段Ⅰ)相比,阶段Ⅱ期间3类PAHs浓度未发生明显变化,但3类PAHs在PM_{2.5}中的质量占比均有所增加(表1),说明供暖后PAHs排放是呈增加趋势的,阶段Ⅱ浓度水平较低主要是此阶段出现明显降水,降水对多环芳烃及其衍生物浓度湿沉降作用明显;且阶段Ⅱ能见度大于其他阶段,反映出该阶段扩散条件较好.阶段Ⅲ期间3类PAHs浓度呈大幅增长趋势,pPAHs、NPAHs和OPAHs的浓度均值分别是阶段Ⅰ的1.7、

2.3和8.5倍,三者占PM_{2.5}中占比分别为阶段Ⅰ的1.6、2.4和8.8倍,说明阶段Ⅲ中PAHs衍生物特别是OPAHs排放增加显著.与阶段Ⅰ相比,阶段Ⅳ中pPAHs和NPAHs浓度略有增加,OPAHs浓度和 \sum OPAHs/PM_{2.5}增加显著(分别增加3.3倍和4.1倍).与阶段Ⅰ相比,阶段Ⅴ中NPAHs和OPAHs浓度增加幅度明显高于其他阶段(分别增加4.5倍和10.8倍),且 \sum NPAHs/PM_{2.5}增幅也高于其他阶段(增加2.6倍).总体来看,阶段Ⅲ~阶段Ⅴ期间,衍生物浓度增加显著,NPAHs和OPAHs除来自机动车、燃煤源和生物质燃烧源排放外,二次生成同样有较大贡献,说明阶段Ⅲ~阶段Ⅴ期间机动车、燃煤、生物质燃烧源排放增加,同时衍生物二次转化生成增多.

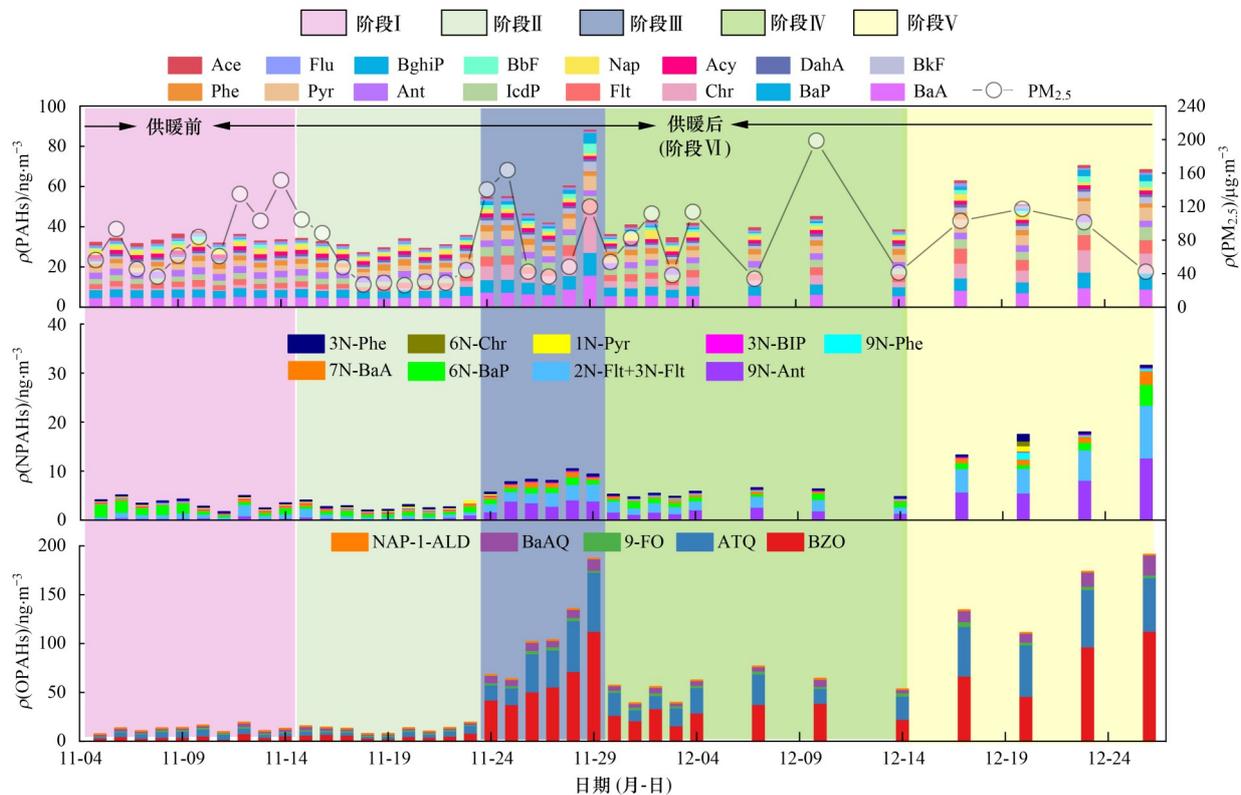


图2 2020年采样期间PM_{2.5}中PAHs及其衍生物浓度时间序列

Fig. 2 Time series variation of the daily average concentrations of PAHs and their derivatives particulate in PM_{2.5} during the sampling period in 2020

2.2 PAHs及其衍生物环数分布及分子组成

PAHs环数分布与当地PAHs的排放源特征紧密相关^[33,34].对比供暖前后pPAHs环数分布发现(图3),供暖后(阶段Ⅵ)4环PAHs占比较供暖前(阶段Ⅰ)明显增加,2~3环PAHs占比明显减小;供暖后4个阶段与供暖前对比发现,供暖后阶段Ⅱ环数分布与供暖前基本一致;阶段Ⅲ和阶段Ⅴ环数分布类似,较供暖前4环占比明显增加,2~3环占比明显降低;阶段Ⅳ期间4环占比有所增加,2~3环占比有所下

降,处于中间水平;不同阶段环数分布不同,说明各阶段源排放贡献可能发生了变化.总体来看,在阶段Ⅲ和阶段Ⅴ期间,4环和6环pPAHs均有不同程度的增长.Gao等^[33]研究表明4~5环pPAHs主要来自煤炭和生物质燃烧的贡献,6环主要来自机动车尾气排放的贡献^[34],说明阶段Ⅲ~阶段Ⅴ期间煤炭和生物质燃烧源对pPAHs的贡献增加.

如图4所示,观测期间,BaA和BaP为占比最高的pPAHs,分别占 \sum pPAHs的15%和12%;

表 1 供暖前后不同阶段 PM_{2.5} 中 PAHs 及其衍生物浓度¹⁾
Table 1 Concentrations of PAHs and their derivatives in PM_{2.5} before and after heating

类别	组分	环数	供暖前(阶段 I)	供暖后(阶段 VI)	阶段 II	阶段 III	阶段 IV	阶段 V
pPAHs	Nap	2	2.62 ± 0.28	2.33 ± 0.74	2.31 ± 0.47	1.95 ± 0.28	2.62 ± 1.00	2.33 ± 0.75
	Acy	3	2.01 ± 0.06	1.82 ± 0.17	1.87 ± 0.14	1.88 ± 0.20	1.70 ± 0.12	1.83 ± 0.11
	Ace	3	0.77 ± 0.50	0.54 ± 0.38	0.34 ± 0.16	0.29 ± 0.11	0.83 ± 0.45	0.78 ± 0.24
	Flu	3	1.32 ± 0.14	1.23 ± 0.22	1.24 ± 0.18	1.22 ± 0.26	1.22 ± 0.17	1.27 ± 0.29
	Phe	3	2.35 ± 0.31	2.46 ± 0.50	2.28 ± 0.52	2.65 ± 0.36	2.55 ± 0.31	2.42 ± 0.71
	Ant	3	3.29 ± 0.10	3.15 ± 0.15	3.22 ± 0.08	3.12 ± 0.19	3.07 ± 0.14	3.22 ± 0.05
	Flt	4	2.63 ± 0.29	3.82 ± 1.66	2.39 ± 0.25	4.63 ± 1.2	3.37 ± 0.43	6.74 ± 0.88
	Pyr	4	2.63 ± 0.24	3.74 ± 1.58	2.40 ± 0.25	4.65 ± 1.37	3.27 ± 0.37	6.31 ± 0.84
	Chr	4	1.00 ± 0.43	4.57 ± 4.35	0.96 ± 0.76	8.78 ± 5.26	3.45 ± 0.83	8.61 ± 2.08
	BaA	4	5.01 ± 0.21	6.64 ± 2.36	5.00 ± 0.37	8.84 ± 3.29	5.85 ± 0.38	8.62 ± 0.89
	BbF	5	1.27 ± 0.65	1.44 ± 0.98	0.66 ± 0.16	2.37 ± 1.10	1.12 ± 0.20	2.43 ± 0.61
	BkF	5	1.18 ± 0.11	1.85 ± 0.87	1.18 ± 0.14	2.69 ± 0.99	1.55 ± 0.18	2.73 ± 0.52
	BaP	5	3.96 ± 0.19	5.15 ± 1.77	3.84 ± 0.33	6.97 ± 2.02	4.44 ± 0.38	6.79 ± 1.09
	IcdP	6	2.64 ± 0.23	3.50 ± 1.20	2.59 ± 0.30	4.06 ± 0.97	3.14 ± 0.33	5.41 ± 1.09
	BghiP	6	0.14 ± 0.12	1.21 ± 1.29	0.15 ± 0.16	2.19 ± 1.43	0.49 ± 0.26	2.25 ± 0.93
	DahA	5	1.18 ± 0.04	1.23 ± 0.12	1.19 ± 0.05	1.29 ± 0.12	1.18 ± 0.12	1.37 ± 0.10
∑pPAHs	—	33.92 ± 2.08	44.46 ± 14.93	31.54 ± 2.57	57.59 ± 14.86	39.84 ± 3.29	63.12 ± 7.51	
NPAHs	3N-Phe	3	0.19 ± 0.02	0.27 ± 0.22	0.18 ± 0.02	0.28 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.57 ± 0.42
	9N-Phe	3	0.20 ± 0.04	0.34 ± 0.35	0.19 ± 0.01	—	0.22 ± 0.03	0.73 ± 0.50
	9N-Ant	3	0.44 ± 0.19	2.61 ± 2.83	0.46 ± 0.26	3.36 ± 0.84	1.75 ± 0.45	8.05 ± 2.88
	2N-Flt+ 3N-Flt	4	0.91 ± 0.53	2.32 ± 2.23	0.74 ± 0.38	2.48 ± 0.67	1.81 ± 0.40	6.68 ± 2.40
	3N-BIP	2	0.17 ± 0.00	0.19 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.21 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.22 ± 0.02
	1N-Pyr	4	0.24 ± 0.02	0.32 ± 0.26	0.25 ± 0.06	0.28 ± 0.00	0.20 ± 0.00	1.08 ± 0.00
	7N-BaA	4	0.30 ± 0.11	0.65 ± 0.53	0.34 ± 0.11	0.81 ± 0.24	0.44 ± 0.11	1.55 ± 0.72
	6N-Chr	4	—	0.59 ± 0.57	0.19 ± 0.00	—	—	1.00 ± 0.00
	6N-BaP	5	1.39 ± 0.81	1.04 ± 0.71	0.72 ± 0.21	1.09 ± 0.24	0.92 ± 0.30	1.94 ± 1.37
	∑NPAHs	—	3.63 ± 1.09	7.40 ± 6.41	2.90 ± 0.66	8.28 ± 1.47	5.48 ± 0.68	20.07 ± 6.88
OPAHs	NAP-1-ALD	2	0.48 ± 0.05	0.54 ± 0.14	0.43 ± 0.08	0.59 ± 0.12	0.58 ± 0.16	0.61 ± 0.07
	9-FO	3	1.39 ± 0.40	2.34 ± 0.94	1.32 ± 0.15	2.76 ± 0.55	2.61 ± 0.48	3.46 ± 0.90
	ATQ	3	4.66 ± 1.69	23.62 ± 20	4.02 ± 1.73	36.98 ± 16.59	20.33 ± 6.42	54.22 ± 3.01
	BaAQ	4	1.90 ± 0.81	5.78 ± 4.64	1.79 ± 0.73	8.09 ± 1.83	4.51 ± 1.31	13.83 ± 4.29
	BZO	4	4.57 ± 1.60	35.83 ± 32.7	5.42 ± 1.7	61.75 ± 25.18	28.2 ± 7.67	80.59 ± 25.83
	∑OPAHs	—	12.99 ± 3.40	68.10 ± 56.68	12.98 ± 3.5	110.17 ± 42.04	56.23 ± 11.73	152.71 ± 31.57
∑PAHs	—	50.55 ± 12.66	119.96 ± 24.98	47.42 ± 11.86	176.04 ± 41.6	101.55 ± 21.15	235.9 ± 55.25	
PM _{2.5}	—	86	86	60	95	95	111	
∑pPAHs/PM _{2.5}	—	0.047%	0.064%	0.061%	0.075%	0.062%	0.057%	
∑NPAHs/PM _{2.5}	—	0.005%	0.010%	0.005%	0.012%	0.009%	0.018%	
∑OPAHs/PM _{2.5}	—	0.018%	0.091%	0.024%	0.159%	0.092%	0.138%	
∑pPAHs/∑PAHs	—	0.67	0.37	0.67	0.33	0.39	0.27	
∑NPAHs/∑PAHs	—	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.09	
∑OPAHs/∑PAHs	—	0.26	0.57	0.27	0.63	0.55	0.65	
∑NPAHs/∑pPAHs	—	0.11	0.17	0.09	0.14	0.14	0.32	
∑OPAHs/∑pPAHs	—	0.38	1.53	0.41	1.91	1.41	2.42	

1) PM_{2.5} 浓度单位为 μg·m⁻³, PAHs 及其衍生物浓度单位为 ng·m⁻³, 比值无量纲; “—”表示相关数据缺失或未检出

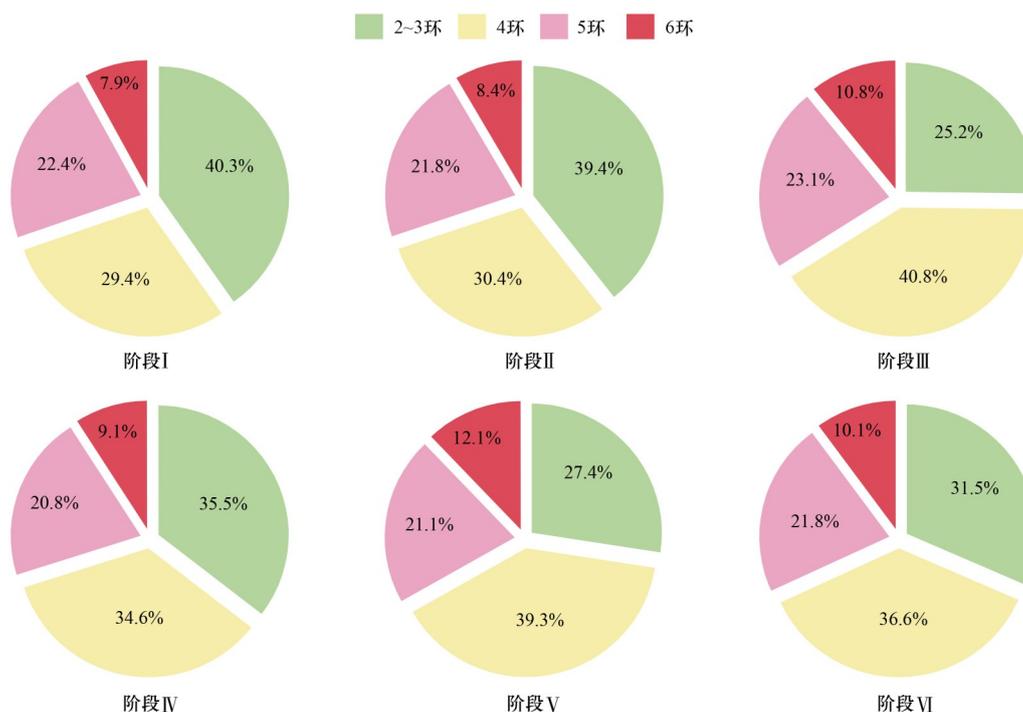
NPAHs 中占比最高的组分为 9N-Ant(25%)、2N-Flt+3N-Flt(28%) 和 6N-BaP(23%); OPAHs 中以 ATQ 和

BZO 的占比最高, 分别占 ∑OPAHs 的 34% 和 45%。整体而言, 供暖后 ∑₁₆pPAHs、∑₉NPAHs 和

表 2 不同供暖阶段气象参数及气态前体物浓度

Table 2 Meteorological parameters and concentrations of gas pollutions at different heating periods

阶段	温度 / °C	湿度 / %	风速 / m·s ⁻¹	降水量 / mm	能见度 / km	NO ₂ 浓度 / μg·m ⁻³	SO ₂ 浓度 / μg·m ⁻³	CO 浓度 / mg·m ⁻³	O ₃ 浓度 / μg·m ⁻³
I	11.1	60	1.46	0	8.62	54	24	0.57	41
II	8.1	81	1.34	46.2	8.92	42	14	0.98	26
III	2.4	74	1.01	0	6.99	47	33	1.69	12
IV	-0.3	69	0.94	2	8.37	41	28	1.75	13
V	0.6	58	1.44	0	4.5	16	5	1.46	5

图 3 不同供暖阶段 PM_{2.5} 中母体 PAHs 的环数分布Fig. 3 Aromatic-ring number distribution of parent PAHs in PM_{2.5} at different heating periods

\sum_5 OPAHs 浓度及其在 PM_{2.5} 中的占比均明显增加, 其中 Chr、7N-BaA、9N-Ant、2N-Flt+3N-Flt 和 BZO 的增加幅度最为明显 (见表 1). Chr 主要来自煤炭燃烧和柴油车的贡献^[12, 35], BZO 与煤炭等固体燃料燃烧有关^[36]. 从图 4 中可以看出, 阶段 III ~ 阶段 V 期间 Chr 和 BZO 浓度和占比均较供暖前 (阶段 I) 明显增加, 表明供暖后燃煤和机动车对 PAHs 生成贡献均有所增加. 同时, 9N-Ant 和 2N-Flt + 3N-Flt 占比也明显增加, 说明供暖后二次生成对 PAHs 衍生物的贡献增加^[37]. 以上分析表明, 供暖后燃煤、机动车和二次生成对 PAHs 及其衍生物的贡献均明显增加, 且以阶段 III 和阶段 V 的贡献增加最为明显.

2.3 来源解析

2.3.1 特征比值

多环芳烃的诊断比值被广泛用于定性判断多环芳烃的来源. 具有相似物理化学性质的多环芳烃之间的比值可用于最大限度地减少因多环芳烃组分之

间的化学反应、挥发性和溶解性差异而引入的误差. Ant / (Ant + Phe)、Flu / (Flu + Pyr)、BaA / (BaA + Chr) 和 IcdP / (IcdP + BghiP) 是最常用的 4 组值. 供暖前后的各阶段 4 组特征比值散点图如图 5(a) 和 5(b) 所示. 由 Ant / (Ant + Phe) 和 Flu / (Flu + Pyr) 值可以看出 [图 5(a)], 采样期间 PAHs 主要来自汽油排放和燃烧源的贡献. 从 BaA / (BaA + Chr) 和 IcdP / (IcdP + BghiP) 值可以看出 [图 5(b)], 采样期间几乎所有散点都位于煤炭 / 生物质燃烧区域, 只有 11 月 29 日的 BaA / (BaA + Chr) 落在了石油源. 对比不同阶段的比值范围发现尽管各阶段比值所对应源类相同, 但阶段 III 和 V 的比值明显小于阶段 IV、阶段 I 和阶段 II, 分析其原因主要是 Phe、Pyr、Chr 和 BghiP 浓度明显增加所致, 并且在 11 月 29 日增加最为显著. Phe 和 Chr 通常是煤炭燃烧的特征指示物, 而 Pyr 和 BghiP 与机动车尾气排放相关. 比值分析结果表明, 淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中 pPAHs 主要来自燃煤 / 生物质燃烧以及机动车尾气排放, 且供暖后燃

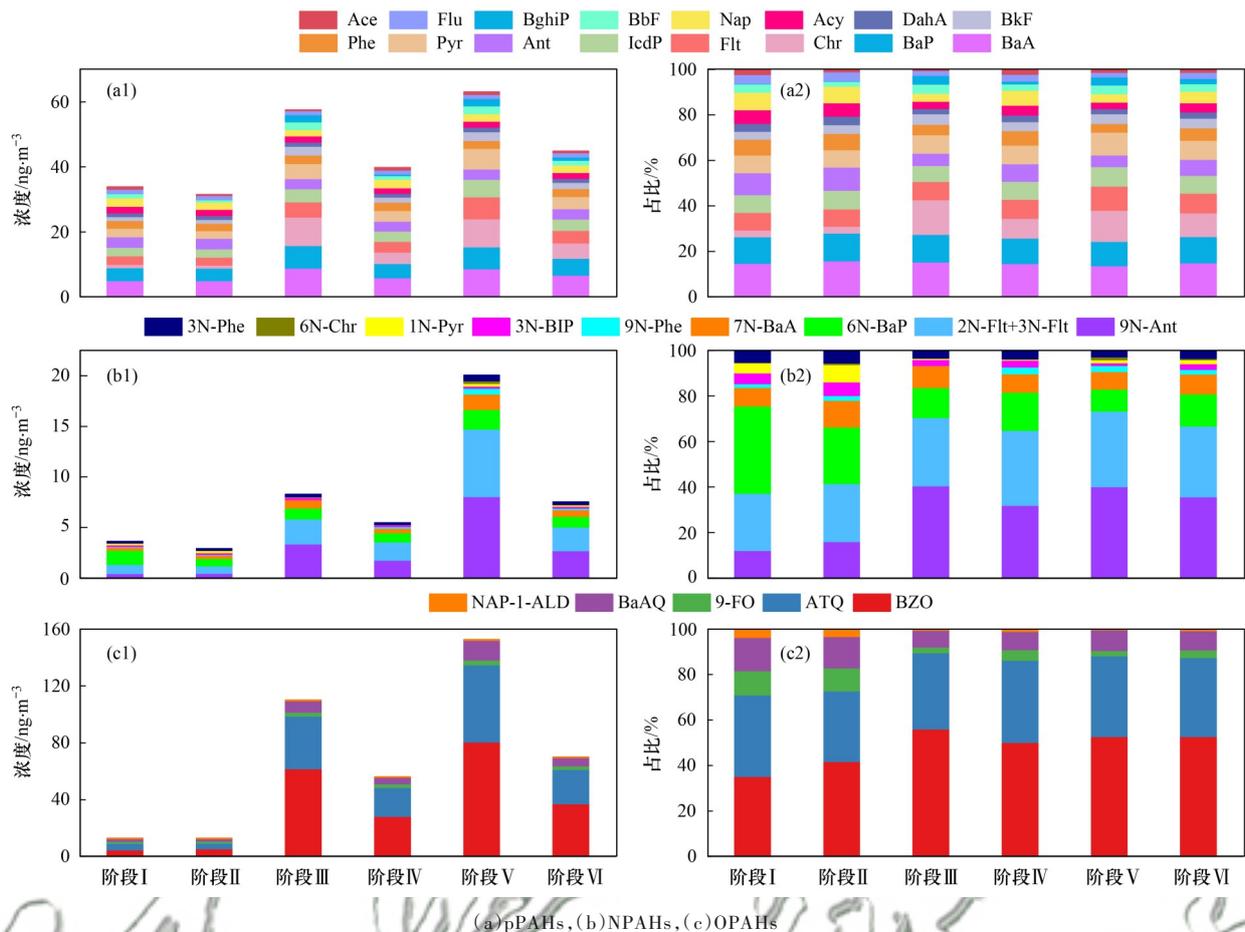


图4 不同供暖阶段PM_{2.5}中pPAHs、NPAHs和 OPAHs分子组成

Fig. 4 Molecular composition of pPAHs, NPAHs, and OPAHs in PM_{2.5} at different heating periods

煤和生物质燃烧源的贡献明显增加。

衍生物与其母体 PAHs 的比值可以用来判断 NPAHs 和 OPAHs 是否存在二次生成^[38], 本文选择了 9N-Ant / Ant、2N-Flt + 3N-Flt / Flt、9-FO / Flu 和 ATQ / Ant 来定性分析二次生成的贡献[图 5(c) 和 5(d)]. 对比发现阶段 III ~ 阶段 V 期间, 衍生物与母体的比值明显高于阶段 I 和阶段 II, 一方面可能与衍生物的一次排放增加有关, 另一方面与衍生物的二次生成增强有关. Chen 等^[13] 研究结果中 9N-Ant / Ant、9-FO / Flu 和 ATQ / Ant 的值分别为 0.13、4.46 和 5.38, 远高于直接燃烧排放中的相关比值^[39-41], 从而表明大气中发生了强烈的二次反应. 本文阶段 III ~ 阶段 V 期间 9N-Ant / Ant 和 ATQ / Ant 的值(0.59 和 5.9)高于上述研究, 说明阶段 III ~ 阶段 V 期间淄博市 PAHs 衍生物二次生成反应明显增强。

2.3.2 PMF 源解析结果

将 15 种 pPAHs、8 种 NPAHs 和 5 种 OPAHs 浓度和不确定度纳入 PMF 5.0 模型, 解析确定了 PM_{2.5} 中多环芳烃及其衍生物的来源. 由图 6 的因子谱图可以看出, 因子 1 中 Nap、Flu、DahA、BaP、BbF、3N-Phe、9N-Phe、NAP-1-ALD 和 9-FO 的占比较高,

其中 Nap、BaP、BbF、3N-Phe 和 9N-Phe 是汽油车尾气的典型示踪剂^[37,42]. 因此, 该因子被确定为汽油车尾气源. 因子 2 中 9N-Ant、2N-Flt + 3N-Flt、9-FO 和 ATQ 等衍生物组分的占比较高, 9N-Ant 和 2N-Flt + 3N-Flt 是大气中二次形成的特征指示物种^[37], 并且有研究表明 9-FO、ATQ 均与二次形成有关^[43]. 因此, 因子 2 被识别为二次生成源. 因子 4 中 Ace、Nap、Flu 和 Acy 等低分子量多环芳烃占比较高, 低环多环芳烃被认为是原油和石油产品挥发的常见标志物^[44,45], 另有研究表明 Ace 的高贡献与石油有关^[46], 因此将因子 4 归为石油挥发源. 因子 5 中 Chr、BbF 和 BkF 占比较高, 其次是 Pyr、Flt 和 BaA, Chr、BbF 和 Flt 常被作为煤炭和生物质燃烧的典型示踪物^[12,47]; 此外, 该因子中 NPAHs 和 OPAHs 占比也较高, 有研究表明 OPAHs 主要来自固体燃料燃烧排放. 综上, 将因子 5 确定为煤炭 / 生物质燃烧源. 因子 6 中 Ant、DahA、BaA 和 BaP 占比较高, 其次为 Phe、Flu、Flt 和 Pyr, 三环多环芳烃多与重型车辆排放有关^[48], Fla 和 Pyr 也常被作为柴油车排放的指示物^[49], Masih 等^[50] 研究指出 BaP 的高占比与柴油车相关. 另外, 1N-Pyr 在因子 6 中占比较高, 有研究表明它是柴油

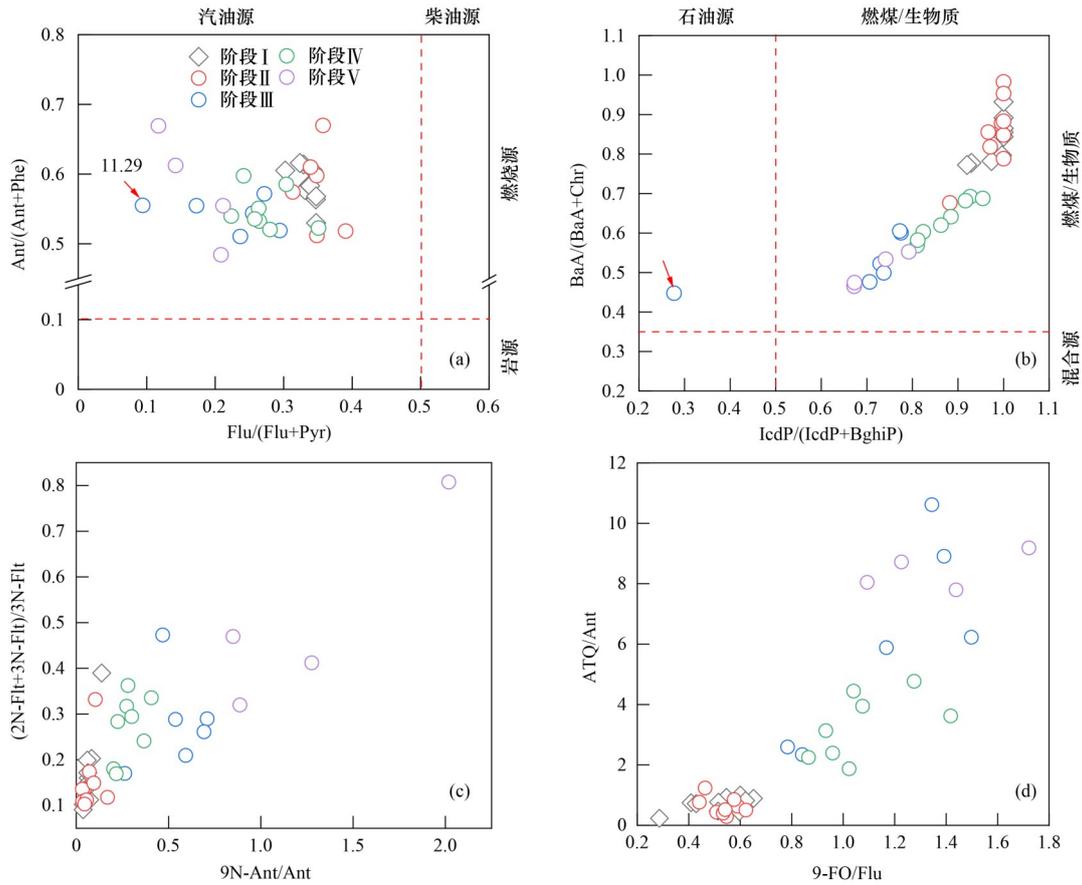


图5 不同供暖阶段源特征比值

Fig. 5 Diagnostic ratios of PAHs and corresponding sources at different heating periods

车排放的典型示踪物^[51].因此,将因子6识别为柴油车尾气源.因子3中占比较高的组分为2N-Flt+3N-Flt、3N-Phe、7N-BaA和BaAQ,因无法识别其具体来源,将其归为其他源.PMF结果表明,采样期间以煤炭/生物质燃烧源的贡献最大(36.4%),其次是二次生成(21.3%)和机动车(占比为27.1%,其中,汽油车占比为13.9%,柴油车占比为13.2%).

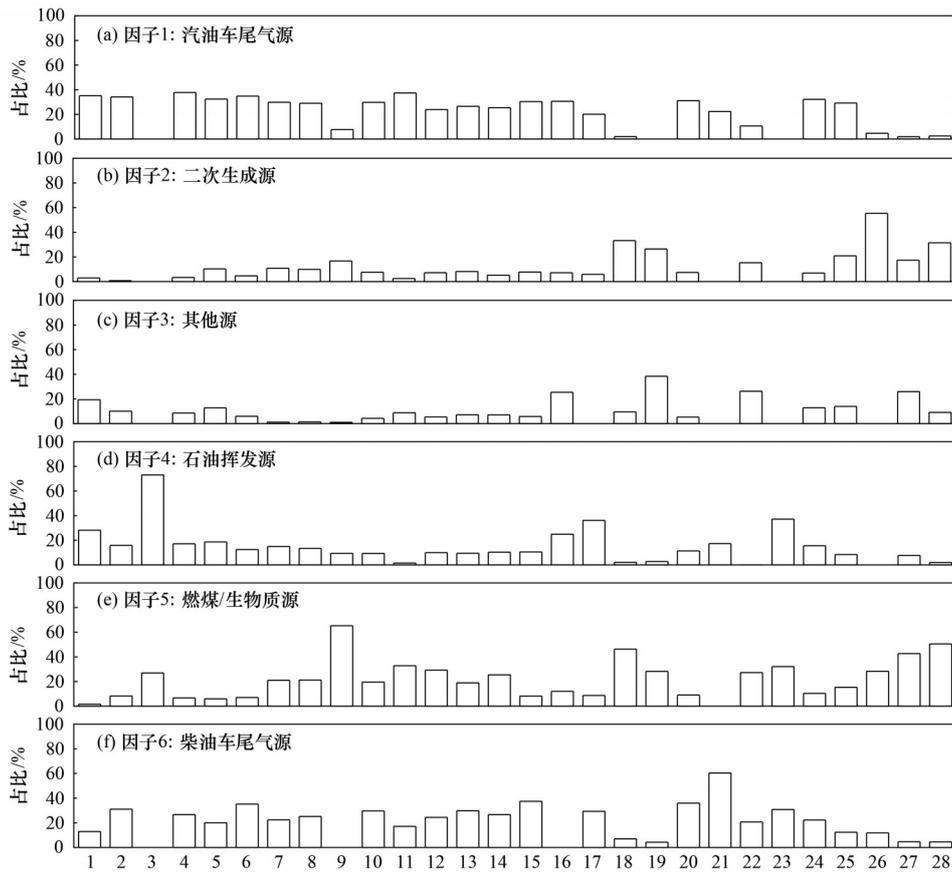
图7中给出了供暖前后不同阶段各类源对PAHs及其衍生物的贡献率.柴油车(26.3%)和汽油车(25.7%)是供暖前(阶段I)的主要排放源;与供暖前相比,供暖后初始阶段(阶段II)仍以柴油车(35.9%)和汽油车(19.7%)的贡献为主,但煤炭/生物质燃烧源的贡献率有所上升(增加3.7%).阶段III和阶段V期间,煤炭/生物质燃烧源显著增加,为贡献最大的源,贡献率分别为55.7%和65.0%;此外,二次生成的贡献率也呈明显增加趋势,较阶段I分别增加了6.2%和19.3%.而在阶段IV期间,则以二次生成的贡献最高(39.0%),主要是阶段IV期间低温高湿的气象条件(12月1~2日期间湿度高、温度低)促进了有机气溶胶的二次生成^[52];阶段IV煤炭/生物质燃烧源的贡献明显高于阶段I,反映出供暖的影响.总体来看,供暖后(阶段II~阶段V)受居民取

暖影响,煤炭/生物质燃烧源明显增加,成为贡献最大的源(42.8%);此外,供暖后低温高湿的气象条件更利于衍生物的二次生成,导致二次生成的贡献率也较高(23%).

2.4 健康风险评估

PAHs及其衍生物具有极强的致癌性,通常使用 BaP_{eq} 表示其毒性,由于目前研究中仅有部分NPAHs的TEF,因此本文只选取了16种pPAHs和已知TEF值的3种NPAHs参与 BaP_{eq} 计算,并计算了基于源解析结果各类源的TEQ(表3).采样期间TEQ为 $14.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,供暖后TEQ较供暖前明显增加,约为供暖前的1.2倍;其中,以阶段III的TEQ增加最为显著.各类源的TEQ由高到低依次为:柴油车(30.3%)>汽油车(27.4%)>煤炭/生物质燃烧源(18.3%)>石油挥发(9.5%)>二次生成(7.8%)>其他源(6.7%),说明机动车和煤炭/生物质燃烧是毒性的主要来源.

美国EPA将致癌风险划分为:可接受风险水平($ILCR \leq 10^{-6}$)、潜在致癌风险($10^{-6} < ILCR \leq 10^{-4}$)和较高的致癌风险($ILCR > 10^{-4}$)^[53].淄博市供暖前后 $PM_{2.5}$ 中pPAHs和NPAHs通过呼吸暴露途径对成年男性(1.06×10^{-5})和女性(9.32×10^{-6})均存在一定



1. Nap, 2. Acy, 3. Ace, 4. Flu, 5. Phe, 6. Ant, 7. Flt, 8. Pyr, 9. Chr, 10. BaA, 11. BbF, 12. BkF, 13. BaP, 14. IcdP, 15. DahA, 16. 3N-Phe, 17. 9N-Phe, 18. 2N-Flt+3N-Flt, 19. 3N-BIP, 20. 1N-Pyr, 21. 7N-BaA, 22. 6N-Chr, 23. 6N-BaP, 24. NAP-1-ALD, 25. 9-FO, 26. ATQ, 27. BaAQ, 28. BZO

图 6 PM_{2.5} 中多环芳烃及其衍生物 PMF 因子谱图

Fig. 6 Source profiles of PAHs and their derivatives in PM_{2.5} resolved by the PMF

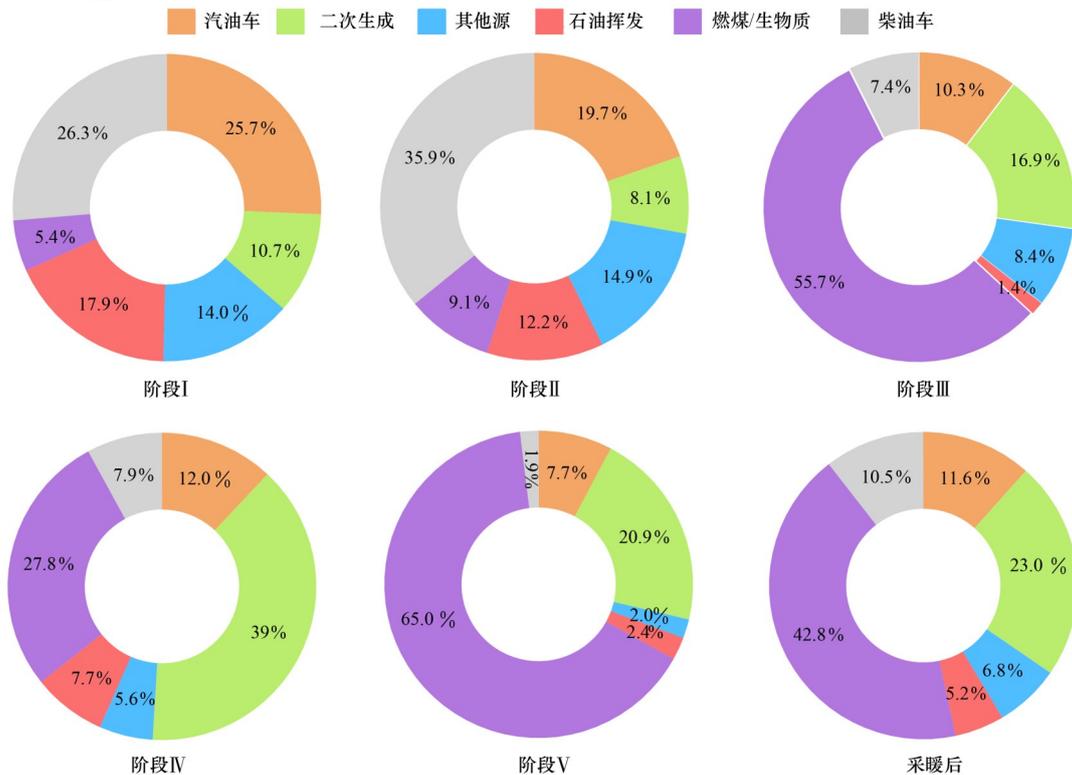


图 7 不同供暖阶段 PM_{2.5} 中多环芳烃及其衍生物 PMF 源解析结果

Fig. 7 Source contributions to PM_{2.5}-bound PAHs and their derivatives by PMF at different heating periods

的潜在致癌风险。成年男性和女性基于源解析结果的 ILCR 结果与 TEQ 的源分配结果相似, 汽油车、柴油车和煤炭/生物质燃烧源排放的 PAHs 及其衍生物对成年男性和女性存在一定的潜在致癌风险, 而其余 3 类源的 ILCR 值则处于可接受健康风险。

采样期间, 燃煤/生物质燃烧源和二次生成对 PAHs 及其衍生物质量浓度的贡献率为 38% 和 22%,

而对 ILCR 的贡献率仅为 18% 和 8%; 汽油车和柴油车对质量浓度贡献率分别为 14% 和 13%, 而对 ILCR 的贡献率明显增加(分别为 27% 和 30%)。这主要是因为强毒性组分(即 TEF 值高的物种, 如 BaP)主要由机动车排放贡献。汽油车、柴油车和燃煤/生物质燃烧源对 ILCR 值的贡献占主导地位, 基于此在今后的大气环境治理中应加强这些源的管控, 从而可以更好保护人体健康。

表 3 基于源解析结果的 PAHs 及其衍生物的 TEQ 和 ILCR¹⁾

Table 3 Source-dependent TEQ and ILCR of PM_{2.5}-bound PAHs and their derivatives

项目	汽油车	二次生成	其他源	石油挥发	燃煤/生物质	柴油车
TEQ (占比 / %)	2.0 (27.4)	0.6 (7.8)	0.5 (6.7)	0.7 (9.5)	1.4 (18.3)	2.3 (30.3)
成年男性 ILCR × 10 ⁻⁶	2.9	0.8	0.8	1.0	1.9	3.2
成年女性 ILCR × 10 ⁻⁶	2.6	0.8	0.6	0.9	1.7	2.8

1) TEQ 单位为 ng·m⁻³, 括号中为各类源排放的 PAHs 及其衍生物的 TEQ 在 ∑TEQ 中的占比

3 结论

(1) 淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中 pPAHs、NPAHs 和 OPAHs 浓度均值分别为 (41.61 ± 13.40)、(6.38 ± 5.70) 和 (53.20 ± 53.47) ng·m⁻³, 供暖后浓度明显高于供暖前, 且以 OPAHs 浓度增加更为明显, 说明供暖后燃烧源和机动车尾气源的贡献增加。此外, 采样期间 BaP 浓度日均值 (3.43 ~ 11.37 ng·m⁻³ 之间) 存在明显超标现象, 说明当地 BaP 污染严重。

(2) 供暖后 4 环 PAHs 占比明显高于供暖前, 且以供暖后阶段 III 和阶段 V 期间增加最为显著, 主要与煤炭和生物质燃烧源排放增加有关。供暖后优势组分 Chr、7N-BaA、9N-Ant、2N-Flt + 3N-Flt 和 BZO 浓度明显增加, 表明供暖后燃煤、机动车和二次生成对 PAHs 及其衍生物的贡献增加明显。

(3) 特征比值法和 PMF 源解析结果表明, 淄博市供暖前 PM_{2.5} 中的 PAHs 及其衍生物主要来源于机动车排放 (52.0%), 而供暖后则主要来自煤炭/生物质燃烧源 (42.8%) 和二次生成 (23.0%) 的贡献。

(4) 基于源解析的 TEQ 表明, 柴油车、汽油车和煤炭/生物质燃烧源是淄博市 PM_{2.5} 中的 PAHs 及其衍生物 TEQ 的重要来源, 分别贡献了 TEQ 的 30.3%、27.4% 和 18.3%。源相关的 ILCR 结果表明淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中的 PAHs 及其衍生物对成年男性 (1.06 × 10⁻⁵) 和女性 (9.32 × 10⁻⁶) 均存在一定的潜在致癌风险。

参考文献:

[1] Feng S L, Gao D, Liao F, *et al.* The health effects of ambient PM_{2.5} and potential mechanisms [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, **128**: 67-74.

[2] Kim K H, Jahan S A, Kabir E, *et al.* A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health

effects[J]. *Environment International*, 2013, **60**: 71-80.

[3] Yang X Y, Igarashi K, Tang N, *et al.* Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2010, **695** (1-2): 29-34.

[4] Chung M Y, Lazaro R A, Lim D, *et al.* Aerosol-borne quinones and reactive oxygen species generation by particulate matter extracts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (16): 4880-4886.

[5] Du W, Yan X, Chen Y C, *et al.* PAHs emissions from residential biomass burning in real-world cooking stoves in rural China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115592.

[6] Sun J, Shen Z X, Zeng Y L, *et al.* Characterization and cytotoxicity of PAHs in PM_{2.5} emitted from residential solid fuel burning in the Guanzhong Plain, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 359-368.

[7] Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al.* PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 77-87.

[8] Wei C, Han Y M, Bandowe B A M, *et al.* Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 814-822.

[9] Yan D H, Wu S H, Zhou S L, *et al.* Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **248**: 804-814.

[10] Bai X R, Wei J, Ren Y Q, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during heating season in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **123**: 169-182.

[11] Sun J, Shen Z X, Zhang T, *et al.* A comprehensive evaluation of PM_{2.5}-bound PAHs and their derivative in winter from six megacities in China: insight the source-dependent health risk and

- secondary reactions [J]. *Environment International*, 2022, **165**, doi: 10.1016/j.envint.2022.107344.
- [12] Wang L J, Dong S Z, Liu M M, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ in the semi-arid city of Xi'an, Northwest China: seasonal variations, sources, health risks, and relationships with meteorological factors [J]. *Atmospheric Research*, 2019, **229**: 60-73.
- [13] Chen L Y, Liu W J, Tao S, *et al.* Spatiotemporal variations and source identification of atmospheric nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal cities of the Bohai and Yellow Seas in northern China [J]. *Chemosphere*, 2021, **279**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130565.
- [14] 雷艳梅, 刘晓, 桑博. 淄博市大气颗粒物中 POPs 污染水平研究 [J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2016, **26**(2): 86-89.
- Lei Y M, Liu X, Sang B. A study on pollution level of typical POPs in atmospheric aerosols in Zibo [J]. *Journal of Environmental Management College of China*, 2016, **26**(2): 86-89.
- [15] 李丹, 薛美瑛. 氧化多环芳烃通过组蛋白乙酰化促进肿瘤-内皮细胞黏附 [J]. *中国环境科学*, 2023, **43**(7): 3748-3754.
- Li D, Xue M Y. The Oxidative polycyclic aromatic hydrocarbons (Oxy-PAHs) facilitated tumor-endothelial cell adhesion through histone acetylation [J]. *China Environmental Science*, 2023, **43**(7): 3748-3754.
- [16] 邢燕, 王钟, 王敏, 等. 淄博市城区大气 PM_{2.5} 中多环芳烃污染特征及来源分析 [J]. *现代预防医学*, 2018, **45**(20): 3689-3693.
- Xing Y, Wang Z, Wang M, *et al.* Characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM_{2.5} in Zibo City [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2018, **45**(20): 3689-3693.
- [17] 张蕾, 姬亚芹, 赵静波, 等. 鞍山市冬季大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的来源解析及毒性评价 [J]. *环境化学*, 2017, **36**(12): 2668-2675.
- Zhang L, Ji Y Q, Zhao J B, *et al.* Sources apportionment and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} of Anshan City in winter [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(12): 2668-2675.
- [18] 高玉宗, 姬亚芹, 杨益, 等. 天津市大气中多环芳烃衍生物污染特征和来源 [J]. *中国环境科学*, 2023, **43**(3): 1026-1034.
- Gao Y Z, Ji Y Q, Yang Y, *et al.* Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in the atmosphere of Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2023, **43**(3): 1026-1034.
- [19] 张夏夏, 袁自冰, 郑君瑜, 等. 大气污染物监测数据不确定度评估方法体系建立及其对 PMF 源解析的影响分析 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(1): 95-104.
- Zhang X X, Yuan Z B, Zheng J Y, *et al.* Establishment of an uncertainty assessment framework for atmospheric pollutant monitoring data and its impact on PMF source apportionment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 95-104.
- [20] Zhu Y H, Yang L X, Kawamura K, *et al.* Contributions and source identification of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosols at Mt. Tai in 2014 [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 863-872.
- [21] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, **16**(3): 290-300.
- [22] 唐大镜, 孙成瑶, 陈风格, 等. 石家庄市采暖期与非采暖期 PM_{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价 [J]. *气象学报*, 2022, **80**(3): 410-420.
- Tang D J, Sun C Y, Chen F G, *et al.* Sources and health risk assessment of PM_{2.5}-bound PAHs during heating and non-heating periods in Shijiazhuang City [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2022, **80**(3): 410-420.
- [23] Ma L X, Li B, Liu Y P, *et al.* Characterization, sources and risk assessment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in Harbin, a cold city in Northern China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **264**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121673.
- [24] Wang J Z, Hang H S S, Huang R J, *et al.* Characterization of parent and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xi'an, China during heating period: an investigation of spatial distribution and transformation [J]. *Chemosphere*, 2016, **159**: 367-377.
- [25] Song Y Y, Zhang Y H, Li R J, *et al.* The cellular effects of PM_{2.5} collected in Chinese Taiyuan and Guangzhou and their associations with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitro-PAHs and hydroxy-PAHs [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110225.
- [26] Hong Y W, Xu X B, Liao D, *et al.* Air pollution increases human health risks of PM_{2.5}-bound PAHs and nitro-PAHs in the Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **770**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145402.
- [27] Li J S, Yang L X, Gao Y, *et al.* Seasonal variations of NPAHs and OPAHs in PM_{2.5} at heavily polluted urban and suburban sites in North China: concentrations, molecular compositions, cancer risk assessments and sources [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **178**: 58-65.
- [28] Liu P L, Ju Y L, Li Y J, *et al.* Spatiotemporal variation of atmospheric nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in semi-arid and petrochemical industrialized Lanzhou City, Northwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(2): 1857-1870.
- [29] Zhang Y H, Li R J, Fang J, *et al.* Simultaneous determination of eighteen nitro-polyaromatic hydrocarbons in PM_{2.5} by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2018, **198**: 303-310.
- [30] 李宏宇, 李沛祺, 黄娟, 等. 兰州市大气 OPAHs 污染特征及潜在来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(8): 3561-3571.
- Li H Y, Li P Q, Huang J, *et al.* Pollution characteristics and potential pollution source regions of atmospheric OPAHs in Lanzhou [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(8): 3561-3571.
- [31] Huang B, Liu M, Bi X H, *et al.* Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, **5**(2): 210-218.
- [32] Li W, Wang C, Shen H Z, *et al.* Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in Northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **197**: 156-164.
- [33] Gao B, Guo H, Wang X M, *et al.* Tracer-based source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in Guangzhou, Southern China, using positive matrix factorization (PMF) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(4): 2398-2409.
- [34] Marr L C, Kirchstetter T W, Harley R A, *et al.* Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(18): 3091-3099.
- [35] Kulkarni P, Venkataraman C. Atmospheric polycyclic aromatic

- hydrocarbons in Mumbai, India [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(17): 2785-2790.
- [36] Shen G F, Wei S Y, Zhang Y Y, *et al.* Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass pellet burning in a modern burner for cooking in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **60**: 234-237.
- [37] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): concentrations and sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **384**(1-3): 280-292.
- [38] Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(1): 64-73.
- [39] Keyte I J, Albinet A, Harrison R M. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro-derivative compounds measured in road tunnel environments [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **566-567**: 1131-1142.
- [40] Shen G F, Tao S, Wei S Y, *et al.* Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2998-3005.
- [41] Shen G F, Tao S, Wei S Y, *et al.* Emissions of parent, nitro, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from residential wood combustion in rural China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(15): 8123-8130.
- [42] Zhao J B, Zhang J, Sun L N, *et al.* Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Langfang during periods with and without traffic restriction [J]. *Atmospheric Research*, 2018, **213**: 302-308.
- [43] Lin Y, Ma Y Q, Qiu X H, *et al.* Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120**(14): 7219-7228.
- [44] Wang Q, Liu M, Yu Y P, *et al.* Characterization and source apportionment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from Shanghai City, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 118-128.
- [45] Zheng L G, Ou J P, Liu M, *et al.* Seasonal and spatial variations of PM₁₀-bounded PAHs in a coal mining city, China; distributions, sources, and health risks [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **169**: 470-478.
- [46] Liu Y K, Yu Y P, Liu M, *et al.* Characterization and source identification of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different seasons from Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **644**: 725-735.
- [47] Chen Y, Bian S J, Gao K, *et al.* Studies on the meso-sized selectivity of a novel organic / inorganic hybrid mesoporous silica membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **457**: 9-18.
- [48] Wingfors H, Sjödin Å, Haglund P, *et al.* Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(36): 6361-6369.
- [49] Wang F W, Lin T, Feng J L, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} using positive matrix factorization modeling in Shanghai, China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(1): 197-205.
- [50] Masih J, Dyavarchetty S, Nair A, *et al.* Concentration and sources of fine particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbons at two locations in the western coast of India [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, **13**: 179-188.
- [51] Wada M, Kido H, Kishikawa N, *et al.* Assessment of air pollution in Nagasaki City: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **115**(1): 139-147.
- [52] Sun Y L, Du W, Fu P Q, *et al.* Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(13): 8309-8329.
- [53] 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 等. 承德市PM_{2.5}中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(5): 2343-2354.
- He B W, Nie S S, Li Y L, *et al.* Seasonal distribution characteristics, source analysis, and health risk evaluation of PAHs in PM_{2.5} in Chengde [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2343-2354.

CONTENTS

Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Time Series Decomposition	YAO Qing, DING Jing, YANG Xu, <i>et al.</i> (2487)
Ozone Sensitivity Analysis in Urban Beijing Based on Random Forest	ZHOU Hong, WANG Ming, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (2497)
Prediction of Ozone Pollution in Sichuan Basin Based on Random Forest Model	YANG Xiao-tong, KANG Ping, WANG An-yi, <i>et al.</i> (2507)
Establishment and Effective Evaluation of Haikou Ozone Concentration Statistical Prediction Model	FU Chuan-bo, LIN Jian-xing, TANG Jia-xiang, <i>et al.</i> (2516)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Ozone Concentration and Health Benefit Assessment in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 2015 to 2020	GAO Ran, LI Qin, CHE Fei, <i>et al.</i> (2525)
Water-soluble Inorganic Ion Content of PM _{2.5} and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022	CHEN Yuan-yuan, CUI Di, ZHAO Ze-xi, <i>et al.</i> (2537)
Pollution Characteristics, Source, and Health Risk Assessment of Metal Elements in PM _{2.5} Between Winter and Spring in Zhengzhou	TAO Jie, YAN Hui-jiao, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (2548)
Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City	SUN Gang-li, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i> (2558)
Components Characteristic and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Transition Period of Heating Season in Xi'an with High Time Resolution	LI Meng-jin, ZHANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2571)
Source and Cause Analysis of High Concentration of Inorganic Aerosol During Two Typical Pollution Processes in Winter over Tianjin	LU Miao-miao, HAN Su-qin, LIU Ke-xin, <i>et al.</i> (2581)
Spatial-temporal Variation and Spatial Differentiation Geographic Detection of PM _{2.5} Concentration in the Shandong Province Based on Spatial Scale Effect	XU Yong, WEI Meng-xin, ZOU Bin, <i>et al.</i> (2596)
Characteristics of VOCs Emissions and Ozone Formation Potential for Typical Chemicals Industry Sources in China	WU Ting, CUI Huan-wen, XIAO Xian-de, <i>et al.</i> (2613)
Formation Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources of Volatile Organic Compounds During an Air Pollution Episode in Autumn, Langfang	ZHANG Jing-qiao, LIU Zheng, DING Wen-wen, <i>et al.</i> (2622)
Scale Effects of Landscape Pattern on Impacts of River Water Quality: A Meta-analysis	WANG Yu-cang, DU Jing-jing, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2631)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter in Inflow Rivers of Baiyangdian Lake Water in Summer Flood Season	MENG Jia-jing, DOU Hong, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (2640)
Analysis on Hydrochemical Evolution of Shallow Groundwater East of Yongding River in Fengtai District, Beijing	HU Yu-xin, ZHOU Rui-jing, SONG Wei, <i>et al.</i> (2651)
Hydrochemical Characteristics, Controlling Factors and Water Quality Evaluation of Shallow Groundwater in Tan-Lu Fault Zone (Anhui Section)	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (2665)
Effects of Pesticides Use on Pesticides Residues and Its Environmental Risk Assessment in Xingkai Lake (China)	WANG Wei-qing, XU Xiong, LIU Quan-zhen, <i>et al.</i> (2678)
Characteristics of Microorganisms and Antibiotic Resistance Genes of the Riparian Soil in the Lanzhou Section of the Yellow River	WEI Cheng-chen, WEI Feng-yi, XIA Hui, <i>et al.</i> (2686)
Analysis of the Spatiotemporal Distribution of Algal Blooms and Its Driving Factors in Chaohu Lake Based on Multi-source Datasets	JIN Xiao-long, DENG Xue-liang, DAI Rui, <i>et al.</i> (2694)
Characteristics of Epiphytic Bacterial Community on Submerged Macrophytes in Water Environment Supplemented with Reclaimed Water	HE Yun, LI Xue-mei, LI Hong-quan, <i>et al.</i> (2707)
Effects of Water Level Fluctuations and Vegetation Restoration on Soil Prokaryotic Microbial Community Structure in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	MEI Yu, HUANG Ping, WANG Peng, <i>et al.</i> (2715)
Bacterial Community Structure of Typical Lake Sediments in Yinchuan City and Its Response to Heavy Metals	MENG Jun-jie, LIU Shuang-yu, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i> (2727)
Effect of Thermal Hydrolysis Pretreatment Time on Microbial Community Structure in Sludge Anaerobic Digestion System	ZHANG Han, ZHANG Han, WANG Jia-wei, <i>et al.</i> (2741)
Source Apportionment of Morphine in Wastewater	SHAO Xue-ting, ZHAO Yue-tong, JIANG Bing, <i>et al.</i> (2748)
Ecological Environment Dynamical Evaluation of Hutuo River Basin Using Remote Sensing	LI Yan-cui, YUAN Jin-guo, LIU Bo-han, <i>et al.</i> (2757)
Spatiotemporal Evolution and Influencing Factors of Ecosystem Service Value in the Yellow River Basin	WANG Yi-qi, SUN Xue-ying (2767)
Ecosystem Service Trade-off Synergy Strength and Spatial Pattern Optimization Based on Bayesian Network: A Case Study of the Fenhe River Basin	CAI Jin, WEI Xiao-jian, JIANG Ping, <i>et al.</i> (2780)
Spatial-temporal Evolution and Quantitative Attribution of Habitat Quality in Typical Karst Counties of Guizhou Plateau	LI Yue, FENG Xia, WU Lu-hua, <i>et al.</i> (2793)
Spatial-temporal Variation in NEP in Ecological Zoning on the Loess Plateau and Its Driving Factors from 2000 to 2021	ZHOU Yi-ting, YAN Jun-xia, LIU Ju, <i>et al.</i> (2806)
Land Change Simulation and Grassland Carbon Storage in the Loess Plateau Based on SSP-RCP Scenarios	CUI Xie, DONG Yan, ZHANG Lu-yin, <i>et al.</i> (2817)
Multi-scenario Simulation of Construction Land Expansion and Its Impact on Ecosystem Carbon Storage in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration	WU Ai-bin, CHEN Fu-guo, ZHAO Yan-xia, <i>et al.</i> (2828)
Effects of Land Use Change on Soil Aggregate Stability and Soil Aggregate Organic Carbon in Karst Area of Southwest China	JIANG Ke, JIA Ya-nan, YANG Yan, <i>et al.</i> (2840)
Integrated Analysis of Soil Organic Matter Molecular Composition Changes Under Different Land Uses	HUANG Shi-wei, ZHAO Yi-kai, ZHU Xin-yu, <i>et al.</i> (2848)
Prediction Spatial Distribution of Soil Organic Matter Based on Improved BP Neural Network with Optimized Sparrow Search Algorithm	HU Zhi-ru, ZHAO Wan-fu, SONG Yin-xian, <i>et al.</i> (2859)
Effects of Application of Different Organic Materials on Phosphorus Accumulation and Transformation in Vegetable Fields	SUN Kai, CUI Yu-tao, LI Shun-jin, <i>et al.</i> (2871)
Intensive Citrus Cultivation Suppresses Soil Phosphorus Cycling Microbial Activity	ZHOU Lian-hao, ZENG Quan-chao, MEI Tang-ying-ze, <i>et al.</i> (2881)
Effects of Controlled-release Blended Fertilizer on Crop Yield and Greenhouse Gas Emissions in Wheat-maize Rotation System	GAO Wei, WANG Xue-xia, XIE Jian-zhi, <i>et al.</i> (2891)
Effect of Biochar on NO ₃ ⁻ -N Transport in Loessial Soil and Its Simulation	BAI Yi-ru, LIU Xu, ZHANG Yu-han, <i>et al.</i> (2905)
Analysis and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil in China: A Meta-analysis	YANG Li, BAI Zong-xu, BO Wen-hao, <i>et al.</i> (2913)
Critical Review on Heavy Metal Contamination in Urban Soil and Surface Dust	WANG Xiao-yu, LIU En-feng, YANG Xiang-meng, <i>et al.</i> (2926)
Research Progress on Solidification and MICP Remediation of Soils in Heavy Metal Contaminated Site	CHEN Yue-ru, GAO Wen-yan, CHEN Hong-ren, <i>et al.</i> (2939)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metal in Coal Mine Area near the Yellow River in Shandong	DAI Wen-ting, ZHANG Hui, WU Xia, <i>et al.</i> (2952)
Heavy Metal Content and Risk Assessment of Sediments and Soils in the Juma River Basin	HAN Shuang-bao, YUAN Lei, ZHANG Qiu-xia, <i>et al.</i> (2962)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in the Yellow River Floodplain of Yinchuan City	YU Lu-jia, MA Hai-jun, WANG Cui-ping (2971)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of a City in Guangdong Province Based on Source Oriented and Monte Carlo Models	CHEN Lian, ZOU Zi-hang, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (2983)
Chemical Speciation, Influencing Factors, and Regression Model of Heavy Metals in Farmland of Typical Carbonate Area with High Geological Background, Southwest China	TANG Rui-ling, XU Jin-li, LIU Bin, <i>et al.</i> (2995)
Hg Content Characteristics and Safe Planting Zoning of Paddy Soil and Rice in Guizhou Province	WEI Mei-liu, ZHOU Lang, HUANG Yan-ling, <i>et al.</i> (3005)
Cadmium Phytoremediation Effect of Sweet Sorghum Assisted with Citric Acid on Typical Parent Soil in Southern China	LIU Meng-yu, LUO Xu-feng, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (3016)
Effects of Modified Distillers' Grains Biochar on Cadmium Forms in Purple Soil and Cadmium Uptake by Rice	XIAO Nai-chuan, WANG Zi-fang, YANG Wen-na, <i>et al.</i> (3027)
Effects of Biochar on Growth and Pollutant Accumulation of Lettuce in Soil Co-contaminated with Tetracycline and Copper	ZHENG Chen-ge, PEI Huan-huan, ZHANG Ya-shan, <i>et al.</i> (3037)
Effects of Vermicomposting on Compost Quality and Heavy Metals: A Meta-analysis	JIANG Ji-shao, HOU Rui, CUI Hui-lin, <i>et al.</i> (3047)
Advances in the Effects of Microplastics on Soil N ₂ O Emissions and Nitrogen Transformation	LIU Yi-ge, YANG An-qi, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i> (3059)
Effects of Land Use Patterns on Soil Microplastic Pollution in the Luoshijiang Sub-watershed of Erhai Lake Basin	DAI Liu-yun, HOU Lei, WANG Hua, <i>et al.</i> (3069)
Characteristics of Microplastic Pollution in Sediment of Silty Coast in Culture Bay	SONG Ke-xin, HE Jin-cheng, LI Chang-hua, <i>et al.</i> (3078)
Effect of Polyethylene Microplastics on the Microbial Community of Saline Soils	WANG Zhi-chao, LI Zhe, LI Jia-chen, <i>et al.</i> (3088)
Characterization of Microplastic Surface Bacterial Community Structure and Prediction of Ecological Risk in Poyang Lake, China	YU Jin-li, ZHAO Jun-kai, LUO Si-qi, <i>et al.</i> (3098)
Energy-saving and Emission Reduction Path for Road Traffic in Key Coastal Cities of Guangdong, Fujian and Zhejiang	XU Yi-nuo, WENG Da-wei, WANG Shuo, <i>et al.</i> (3107)
Life Cycle Carbon Reduction Benefits of Electric Heavy-duty Truck to Replace Diesel Heavy-duty Truck	XU Yuan-yuan, GONG De-hong, HUANG Zheng-guang, <i>et al.</i> (3119)