生方知库
Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京城区$PM_{2.5}$各组分污染特征及来源分析

安欣欣，曹阳，王琴，富佳明，王陈婧，景宽，刘保献

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2022年5月
第43卷 第5期
Vol.43 No.5

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷 第5期
2022年5月15日

目 次

北京城区 $PM_{2.5}$ 各组分污染特征及来源分析 …… 安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)
基于时空混合效应模型的京津冀 $PM_{2.5}$ 浓度变化模拟 …… 范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)
2000~2018年京津冀城市群 $PM_{2.5}$ 时空演变及其与城市扩张的关联 …… 赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)
海-陆大气交汇作用下青岛冬季大气 $PM_{2.5}$ 污染特征与来源解析 …… 庹雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王浥铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)
硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响:上海典型污染事件的WRF-Chem模拟 …… 张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)
省会城市不同功能区大气 $PM_{2.5}$ 化学组分季节变化及来源分析 …… 孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)
太原市冬季不同污染程度下 $PM_{2.5}$ 的化学组成、消光特征及氧化潜势 …… 任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)
郑州市冬季大气 $PM_{2.5}$ 金属元素来源及健康风险评价 …… 姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)
淄博市冬季 $PM_{2.5}$ 载带金属元素污染特征、生态风险评价及来源分析 …… 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)
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 …… 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)
珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移 …… 付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青宪, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)
华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源 …… 张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡尧, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)
基于模式过程分析技术天津地区 $PM_{2.5}$ 污染气象成因分析 …… 郝囝, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)
基于排放量和大气反应活性的VOCs污染源分级控制 …… 陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)
基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征 …… 菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)
基于前体物多情景排放的兰州市2030年夏季臭氧预测 …… 陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李泱, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)
基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进 …… 蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)
基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法 …… 石耀鹏, 胡京南, 褚旸晰, 段菁春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)
重污染天气应对"绩效分级、差异化管控"措施首次实践效果后评估 …… 曾景海, 王灿 (2436)
黄河流域水污染风险分区 …… 周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)
黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征 …… 李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)
黄河沉积物重金属时空分布与污染评价 …… 王韬轶, 潘保柱, 韩谞, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)
APCS-MLR结合PMF模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源 …… 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)
河流底泥DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系 …… 肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)
太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析 …… 胡杰, 赵心语, 王婷婷, 荀奎贤, 王春玲 (2500)
洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性 …… 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)
富营养化驱动下西凉湖百年来生态系统演化轨迹 …… 郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)
基于DGT技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析 …… 马玉珅, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)
暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析 …… 张彦, 邹磊, 梁志杰, 窦明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)
鄱阳湖流域水葫芦(*Eichhornia crassipes*)对水体微塑料的吸附截留效应 …… 李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)
太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评价 …… 刘舒娇, 丁剑楠, 石浚哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)
骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储存量 …… 姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)
太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 …… 蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)
辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析 …… 李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李肖乾, 郑娜 (2586)
面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变 …… 薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)
微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响 …… 李汶璐, 王志超, 杨文焕, 张博文, 李卫平 (2606)
白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂向分布特征及群落构建 …… 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)
人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响 …… 高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)
鄱阳湖典型区铜锈环棱螺体内微塑料分布特征 …… 江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)
负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO_2-Sb-Ni 电极电催化氧化双酚A …… 符远航, 刘安迪, 黄纬斌, 唐柏彬, 张进忠 (2640)
磁性 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$@SiO_2 催化 H_2O_2 降解亚甲基蓝效能及机制 …… 徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)
两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响 …… 蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)
AMD污泥复合材料吸附As(Ⅴ)的机制及其影响因素 …… 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张予豪 (2673)
三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响 …… 卢英源, 董小琦, 彭星星, 贾晓珊 (2685)
污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析 …… 李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)
基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析 …… 张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)
铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价 …… 陈航, 王颖, 王澍 (2719)
典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响 …… 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)
两种油菜配施水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤 …… 孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊姆, 刘杰 (2741)
基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测 …… 王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)
紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年际变化特征 …… 徐曼, 高明, 余泺, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)
不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价 …… 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)
木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响 …… 申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)
生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响 …… 郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)
戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素 …… 何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)
模拟增温和降雨增加对撂荒草地土壤胞外酶活性及计量特征的影响 …… 王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)
中国主要城市的城市化对局地增温的贡献 …… 李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)

《环境科学》征订启事(2293) 《环境科学》征稿简则(2426) 信息(2585, 2672, 2708)

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

贺博文[1], 聂赛赛[1], 李仪琳[1], 郭睿瑶[1], 姚波[1*], 崔建升[1], 冯亚平[2], 王帅[3], 侯晓松[1]
(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 承德市疾病预防控制中心, 承德 067026; 3. 河北煜鸿环保科技有限公司, 石家庄 050000)

摘要: 为研究承德市 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃(PAHs)的季度变化特征和污染来源,于2019年的1、4、7和10月采集 $PM_{2.5}$ 样品,采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定了16种PAHs的浓度,并利用时序变动、特征比值和正定矩阵因子模型(PMF)的方法,分析了各季节PAHs的浓度变动、组分特征和潜在污染源. 此外,为评价PAHs对健康风险的影响,采用BaP毒性当量法(BaP_{Teq})及增量终生致癌风险(ILCR)模型,并结合PAHs数据和PMF结果进行分析. 结果表明,采样期间承德市 $PM_{2.5}$ 中 $\rho\left(\sum \text{PAHs}\right)$ 的变化范围为2.7~246.4 ng·m^{-3},呈现(136.8±52.1) ng·m^{-3}(冬季) > (70.3±36.7) ng·m^{-3}(秋季) > (24.7±17.4) ng·m^{-3}(春季) > (13.7±9.4) ng·m^{-3}(夏季)的显著季节特征. 不同环数PAHs的浓度占总浓度的占比中,5~6环的PAHs是4个季节的主要成分,2~3环的占比较少,4环在冬季的占比最高(37.63%). 春季和夏季原油和石油挥发泄漏排放对PAHs的贡献率相对较高,秋季和冬季燃煤和生物质燃烧排放源占绝对优势; BaP_{Teq} 表现为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季; ILCR模型指出,成人的呼吸暴露风险高于儿童,成人在春季、秋季和冬季存在不同程度的致癌风险,儿童仅在冬季存在一定程度的致癌风险,成人和儿童ILCR在4个季节的变化均为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季.

关键词:多环芳烃(PAHs); $PM_{2.5}$; 季节分布特征; 正定矩阵因子模型(PMF); 源解析; 健康风险评价
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2022)05-2343-12 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202108224

Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in $PM_{2.5}$ in Chengde

HE Bo-wen[1], NIE Sai-sai[1], LI Yi-lin[1], GUO Rui-yao[1], YAO Bo[1*], CUI Jian-sheng[1], FENG Ya-ping[2], WANG Shuai[3], HOU Xiao-song[1]
(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Chengde Center for Disease Control and Prevention, Chengde 067026, China; 3. Hebei Yuhong Environmental Protection Technology Co. Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: In order to study the seasonal variation characteristics and pollution sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in $PM_{2.5}$ in Chengde, $PM_{2.5}$ samples were collected in January, April, July, and October 2019, and the concentrations of 16 PAHs were determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In addition, the health risks of PAHs were evaluated by using the BaP toxicity equivalent method (BaP_{Teq}) and incremental lifetime carcinogenic risk (ILCR) model based on PAHs and PMF results. The results showed that the variation in ρ(PAHs) in $PM_{2.5}$ in Chengde during the sampling period ranged from 2.7 to 246.4 ng·m^{-3}, and a significant seasonal characteristic was observed, that is (136.8±52.1) ng·m^{-3} (winter) > (70.3±36.7) ng·m^{-3} (autumn) > (24.7±17.4) ng·m^{-3} (spring) > (13.7±9.4) ng·m^{-3} (summer). For the percentage of PAHs with different ring numbers in the total PAHs mass concentration, 5-6 ring PAHs were the dominant components in four seasons, 2-3 ring PAHs were of smaller proportion, and 4 ring PAHs were of the highest percentage in winter (37.63%). The contribution of crude oil and petroleum volatile spill emissions to PAHs was relatively high in spring and summer, and coal and biomass combustion emission sources were absolutely dominant in autumn and winter. BaP_{Teq} concentrations showed that winter > autumn > spring > summer. ILCR models pointed out that adults had higher respiratory exposure risk than that in children, and adults had different degrees of carcinogenic risk in spring and autumn and winter, whereas children had some degree of carcinogenic risk only in winter, and the variation in ILCR in all four seasons for both adults and children was ranked winter > autumn > spring > summer.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); $PM_{2.5}$; seasonal distribution characteristics; positive matrix factorization (PMF); source analysis; health risk assessment

近年来,大气细颗粒物($PM_{2.5}$)污染引起了广泛的关注[1],其是空气动力学直径≤2.5 μm的颗粒物,非常容易沉积在肺部,造成呼吸系统的损伤[2]. $PM_{2.5}$还能穿过肺泡的防御屏障,参与肺循环,从而导致心肺损伤[3]. 据世界卫生组织调查报告显示,2012年370万人死于空气污染,其中有13%死于呼吸道感染, 16%死于肺癌, 11%死于慢性阻塞肺病[4]. 流行病学研究表明,颗粒物(PM)与疾病发病率和死亡率增加有关,特别是心肺疾病. PM已经成为中国环境空气中的首要污染物,特别是 $PM_{2.5}$[5]. Wu等[6]的研究提出 $PM_{2.5}$ 仅增加1 μg·m^{-3}相当于COVID-19死亡增加15%. 因此,暴露于高浓度 $PM_{2.5}$ 的人群更容易感染慢性呼吸道疾病.

收稿日期: 2021-08-21; **修订日期**: 2021-10-13
基金项目: 国家自然科学基金项目(21906040); 河北省自然科学基金项目(B2019208413); 河北省教育厅项目(BJ2020051)
作者简介: 贺博文(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境监测与评价, E-mail:956241220@qq.com
* 通信作者,E-mail:byao18@hebust.edu.cn

$PM_{2.5}$ 中的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一种半挥发性有机物[7],被定义为两个或多个苯环组成的数百种有机化合物,通过有机质的不完全燃烧释放到大气中,主要包括化石燃料的燃烧、机动车排放、废弃物焚烧、炼油、焦炭和钢铁行业[8]. 由于其具有致畸、致癌和致突变的三致效应,美国环保署将 16 种 PAHs 列入了优先控制污染物名录中,其中的 7 种被定义为致癌效应较高[9]. 吸附在 $PM_{2.5}$ 上的 PAHs 持久性更强且不易被降解,当气团远距离传输时,在偏远地区也可以检测到[10]. 因此,为有效控制 $PM_{2.5}$ 引起的大气污染,分析 $PM_{2.5}$ 中的 PAHs 的季节变化、污染来源和健康风险是十分必要的.

$PM_{2.5}$ 中的多环芳烃受到了广泛的关注,经常吸入高浓度 PAHs 的 $PM_{2.5}$ 会增加患癌的风险[11],国内外对于 PAHs 对人体的毒性和可能会造成的风险开展了广泛的研究[12~16]. Alves 等[17]的研究报道了南欧城市巴黎、伦敦和雅典中 PAHs 及其衍生物的季节变化,结果表明受光化学反应的影响,夏季的衍生物含量要高于冬季. Zheng 等[18]的研究报道了上海道路扬尘中多环芳烃的毒性当量含量为 2.44 $\mu g \cdot g^{-1}$. 对北京室内 PAHs 的健康风险评估表明,4 个季节的终生致癌风险都超过了可接受的水平[19]. Feng 等[20]的研究通过对北京采暖季和非采暖季的 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 进行溯源发现,汽油、生物质燃烧、柴油、燃煤和烹饪是主要贡献者,分别占比 12.9%、17.8%、24.7%、24.3% 和 6.4%. 华北平原是颗粒物污染最严重的地区之一[21],也是中国多环芳烃排放密度最高的地区之一[22],由于化石燃料和生物能源的大量使用,京津冀地区及其周边省份在秋季和冬季仍然经常发生严重的污染事件[23],京津冀地区仍然是中国污染最严重的地区之一[24].

承德市作为京津冀地区重要的生态涵养区和生态屏障城市,随着城市化进程的不断加快,能源消耗和机动车数量均有所增加,大量污染物排放[25],导致承德出现多次区域性的重污染灰霾天气[26]. 而在我国对于承德市大气 $PM_{2.5}$ 的研究较少,且对于 $PM_{2.5}$ 结合 PAHs 分析研究几乎为空白. 因此,本研究的主要目的是:①分析不同季节的 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 的浓度和组成特征;②利用特征比值法和 PMF 模型确定 PAHs 的来源;③使用 ILCR 模型评估由 PAHs 产生的健康风险.

1 材料与方法

1.1 采样点位及时间

选取承德市双滦区文化中心(117.8°E, 40.96°N)为研究点位(图 1),其西侧主要是公路和高速等交通要道,西北方有森林覆盖区和农田耕作区;西南方有工业集中区(承德市钢铁工业区);采样点附近有旅游区、居民区、工业和交通要道分布,造成该区域大气复合污染具有多样性. 样品采集时间为冬季(2019 年 1 月 1~31 日)、春季(2019 年 4 月 1~30 日)、夏季(2019 年 7 月 1~31 日)和秋季(2019 年 10 月 8 日~11 月 8 日),使用 4 通道小流

A:承钢工业区; B:农田及森林覆盖区; C:商业区; D:双塔山旅游区; E:元宝山旅游区

图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the sampling site

量采样器(采样流速为 16.7 $L \cdot min^{-1}$)对 $PM_{2.5}$ 样品进行采集,每天样品采集时长为 23 h(10:00 ~ 次日 09:00).

1.2　分析方法

使用加速溶剂萃取仪(ASE 350, Dionex, Thermo Scientific,美国)对 $PM_{2.5}$ 中的 PAHs 进行提取. 处理过程为:使用陶瓷剪刀将采集到的 $PM_{2.5}$ 石英膜剪碎,放入萃取池中,选择二氯甲烷(HPLC 级, J. T Baker,美国)作为萃取剂,萃取压力设置为1 500 ×6.9 kPa,萃取温度为 100℃,静态萃取 5 min 循环 3 次. 萃取完成后将萃取液转移到平行蒸发浓缩仪(BUCHI Syncore,瑞士)中,浓缩后经过氮吹,加入 20 μL 的内标物质并定容至 1 mL,转移到 1.5 mL 进样瓶中待测.

对于 PAHs 的测定,使用气相色谱串接三重四极杆质谱(GCMS-TQ8040,SHIMADZU,日本)进行定量分析. 色谱柱类型为 Rxi-5 Sil MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 300℃,进样方式为不分流进样,进样量 1 μL,载气流速为 40 $cm \cdot s^{-1}$,柱温升温程序为:起始温度 60℃保持 1 min,以 20 $℃ \cdot min^{-1}$ 升温至 200℃保持 1 min,后继续以 10 $℃ \cdot min^{-1}$ 升温至 310℃,在 310℃下保持 10 min. 离子化方式为 EI,质谱扫描模式为多重反应监测模式(MRM),离子源温度为 230℃,色谱-质谱接口温度为 280℃,溶剂延迟时间为 4 min, 16 种 PAHs 保留时间与定量离子和定性离子见表 1.

表 1　16 种多环芳烃保留时间与定量离子和定性离子[1)]

Table 1　Retention time and quantitative and qualitative ions of 16 types of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)

编号	化合物名称	保留时间 /min	定量离子 (母离子 > 子离子)	CE1/V	定性离子 (母离子 > 子离子)	CE2/V	检出限 /ng·m^{-3}
1	萘(Nap)	5.815	128.00 > 127.00	9	128.00 > 102.00	18	0.005
2	苊烯(Acy)	7.740	152.00 > 126.10	27	152.00 > 150.10	27	0.011
3	苊(Ace)	7.955	153.00 > 152.10	30	153.00 > 151.20	27	0.004
4	芴(Flu)	6.640	165.00 > 163.10	27	165.00 > 115.10	27	0.007
5	菲(Phe)	10.28	178.00 > 176.00	29	178.00 > 152.00	20	0.009
6	蒽(Ant)	10.38	178.00 > 176.00	29	178.00 > 152.00	20	0.013
7	荧蒽(Fla)	12.750	202.00 > 200.10	33	202.00 > 152.10	30	0.007
8	芘(Pyr)	13.245	202.00 > 200.10	30	202.00 > 198.10	30	0.008
9	苯并[a]蒽(BaA)	16.045	228.00 > 226.10	30	226.00 > 224.10	30	0.007
10	䓛(Chry)	16.125	228.00 > 226.10	30	226.00 > 224.00	33	0.006
11	苯并[b]蒽(BbF)	18.445	252.00 > 250.00	33	250.00 > 248.00	36	0.006
12	苯并[k]蒽(BkF)	18.500	252.00 > 250.00	30	250.00 > 248.00	33	0.018
13	苯并[a]芘(BaP)	19.100	252.00 > 250.00	33	250.00 > 248.00	36	0.017
14	茚并[1,2,3-cd]芘(InP)	21.345	276.00 > 274.10	39	274.00 > 271.90	45	0.019
15	二苯并[a,h]蒽(DahA)	21.410	278.00 > 276.20	39	278.00 > 275.10	45	0.015
16	苯并[g,h,i]苝(BghiP)	21.930	276.00 > 274.00	45	274.00 > 271.70	42	0.014

1)CE1 和 CE2 分别对应产生定量离子和定性离子所施加的碰撞电压

多环芳烃的质量浓度按照以下公式计算:

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times V / V_n \quad (1)$$

式中,ρ 为样品的多环芳烃,$\mu g \cdot m^{-3}$;ρ_1 为样品处理后测定得到的多环芳烃的浓度,$\mu g \cdot L^{-1}$,ρ_0 为空白滤膜样品处理后测定得到的多环芳烃的浓度,$\mu g \cdot L^{-1}$;V 为处理后样品的总体积,L;V_n 为样本在标准状况下的体积,m^3.

1.2.1　正定矩阵因子法

正定矩阵因子法(positive matrix factorization, PMF)在颗粒物源解析方面得到了广泛的应用,本文使用 PMF 5.0(US EPA)解析 16 种 PAHs 的来源,公式如下[27]:

$$\boldsymbol{X}_{ij} = \sum_{k=1}^{p} \boldsymbol{g}_{ik} \boldsymbol{f}_{kj} + \boldsymbol{e}_{ij} \quad (2)$$

式中,$\boldsymbol{X}_{ij}$ 为第 i 个 PAHs 样品中 j 物种的浓度;$\boldsymbol{g}_{ik}$ 为第 i 个样品中第 k 个污染源的贡献,$\boldsymbol{f}_{kj}$ 为第 k 个污染源中 j 物种的分数;$\boldsymbol{e}_{ij}$ 为第 i 个样品中 j 物种的误差.

根据 EPA 的用户手册使用方法检出限(MDL)和误差分数用于计算样品的不确定度. 如果浓度低于 MDL,不确定度设置为 MDL 的 5/6,如果浓度大于 MDL,不确定度使用以下公式进行计算.

$$\mathrm{Unc} = \sqrt{(\text{误差分数} \times \text{浓度})^2 + (0.5 \times \mathrm{MDL})^2} \quad (3)$$

1.2.2　健康风险评价模型

为了评估多环芳烃的致癌风险,本研究采用了增量式终身癌症风险(ILCR)模型. 这是一种基于 BaP 评价人体健康风险的有效评价模型. 环境中的多环芳烃主要通过 3 种途径对人体产生危害:直接摄入、吸入和皮肤吸收,呼吸途径是暴露于多环芳

烃的关键途径[28,29]:

$$ILCR = \frac{CSF \times c \times IR \times t \times EF \times ED}{BW \times AT} \times cf \quad (4)$$

式中,CSF 为 BaP 的呼吸致癌斜率因子(3.14 kg·d·mg^{-1});c 为 BaP-TEQ 的浓度(ng·m^{-3});IR 为呼吸速率(儿童和成人分别为 10 m^3·d^{-1} 和 20 m^3·d^{-1});t 为日暴露时间(4 h);EF 为年暴露频率(350 d);ED 为暴露期(儿童和成人分别为 6 a 和 53 a);BW 为体重(儿童和成人分别为 15 kg 和 70 kg);AT 为平均寿命(25 550 d);cf 为转换因子(10^{-6}).

1.2.3 质量控制与质量保证

每批测定样品均进行一次空白样品的分析,所测定物质的标准曲线的相关性系数 R^2 均大于 0.995,检出限为 0.004 ~ 0.019 ng·m^{-3}(表 1),空白滤膜的加标回收率为 72% ~ 107%,相对标准偏差为 0.8% ~ 5.2%.

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$和 PAHs 浓度特征

表 2 总结了承德市 4 个季节 $PM_{2.5}$和 16 种多环芳烃的平均质量浓度,图 2 展示了 4 个季节的 $PM_{2.5}$和 16 种 PAHs 的总浓度$\left(\sum PAHs\right)$日变化趋势. $\rho(PM_{2.5})$为 9.0 ~ 121.0 μg·m^{-3},4 个季节的平均值为 31.3 μg·m^{-3}.

从单个季节来看,$\rho(PM_{2.5})$在春季为 9.0 ~ 72.0 μg·m^{-3},夏季为 11.0 ~ 40.0 μg·m^{-3},平均值分别为(26.6 ± 15.3)μg·m^{-3}和(23.2 ± 8.4)μg·m^{-3};$\rho(PM_{2.5})$在秋季为 9.0 ~ 87.0 μg·m^{-3},在冬季为 10.0 ~ 121.0 μg·m^{-3},平均值分别为(28.7 ± 17.1)μg·m^{-3}和(47.7 ± 30.4)μg·m^{-3}. 相较于我国现行的环境空气质量标准(GB 3095-2012)规定,$PM_{2.5}$二级标准为 75 μg·m^{-3},承德市在秋冬季存在$PM_{2.5}$的超标现象,表明在秋冬季承德市存在严重的$PM_{2.5}$污染天气.

图 2 显示 $\sum$PAHs 与 $PM_{2.5}$浓度的变化趋势大致相同,但也存在变化相反的情景. 这主要是由于$PM_{2.5}$中化学组分复杂种类繁多且其与 $\sum$PAHs 均受气象条件的影响较大,气相和颗粒相分配研究模型证明了春季颗粒相中 PAHs 贡献会增加[30],此外春季有利于二次气溶胶形成,这为颗粒物吸收 PAHs 提供了有利的介质,导致其在春季 $PM_{2.5}$浓度不高时仍会出现 PAHs 较高的情况. 承德市 4 个季节的 $\rho\left(\sum PAHs\right)$变化范围为:2.7 ~ 246.4 ng·m^{-3},平均值为 62.2 ng·m^{-3}. 从图 2 和图 3 可以发现,4 个季节中 $\sum$PAHs 和 $PM_{2.5}$浓度呈现出显著差异. 具体而言,$\rho\left(\sum PAHs\right)$在春季为 2.9 ~ 62.1 ng·m^{-3},夏季为 2.7 ~ 41.5 ng·m^{-3},平均值分别为(24.7 ± 17.4)ng·m^{-3}和(13.7 ± 9.4)ng·m^{-3};$\rho\left(\sum PAHs\right)$在秋季为 11.2 ~ 125.6 ng·m^{-3},冬季为 40.7 ~ 246.4 ng·m^{-3}. 在 4 个季节中 $PM_{2.5}$和 $\sum$PAHs 的污染情况均在秋冬季污染较严重. 这主要是由于气候条件的差异和不同季节的排放源造成的. 在承德市春夏季风力条件较好,降水量大,$PM_{2.5}$的扩散沉降条件较好,加上充足的光照促进了空气和颗粒物中的 PAHs 的降解和转化. 而在秋冬季承德市气候寒冷,相比其他地区供暖需求较高,大量的能源消耗排放了大量的污染物,加上逆温等不利的气候条件阻碍了污染物的扩散导致了在秋冬季出现了 $PM_{2.5}$和 $\sum$PAHs 浓度过高的现象. 有研究表明采暖季煤炭消耗增加是导致 $PM_{2.5}$中 PAHs 大幅上升的主要原因[31],因此为了进一步加强承德市 $PM_{2.5}$和 PAHs 的控制,有必要加强在秋冬季各种活动中污染物的排放标准,控制燃煤和机动车尾气中有害物质的排放.

承德市不同季节和不同环数的 PAHs 分布如图 3 所示. 不同环数的 PAHs 和不同季节的 PAHs 占比呈现出了明显的季节变化特征. $\sum$PAHs 在 4 个季节的占比分别为:54.19%(冬季)>30.74%(秋季)>9.44%(春季)>5.63%(夏季). 在全年的 $\sum$PAHs 中不同环数的 PAHs 占比分别为:34.69%(5 环)>31.52%(6 环)>30.61%(4 环)>3.18%(2 ~ 3 环). 由于其 2 ~ 3 环的 PAHs 易挥发不容易吸附在 $PM_{2.5}$上,其在 4 个季节的质量浓度和占比均是最小的. 4 环的 PAHs 作为半挥发性的有机物,在气相和固定相中同时存在,受温度影响较大[32],在承德市的 4 个季节中 4 环的 PAHs 占比分别为:37.63%(冬季)>25.70%(秋季)>18.81%(春季)>8.79%(夏季),呈现出了显著受温度影响的季节变化特征. 5 环的 PAHs 的季节占比分别为:45.88%(春季)>42.43%(夏季)>39.26%(秋季)>29.52%(冬季). 6 环的 PAHs 的季节占比分别为:39.37%(夏季)>32.60%(秋季)>30.26%(冬季)>30.15%(春季). 5 ~ 6 环的 PAHs 在 4 个季节占到了绝对的优势,这主要归因于 5 ~ 6 环的 PAHs,相对分子质量大,沸点高难挥发,更容易吸附在颗粒相当中[33].

在 4 个季节中 PAHs 浓度较高的主要是 Chry、BbF、BaP、BghiP 和 InP，而冬季 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 浓度较高的是 BaA、BbF、BaP 和 BghiP，这些是燃煤和机动车排放的主要物质[34]. 有研究表明，工业排放和车辆排放是 BaP、InP 和 DahA 等增加的主要原因[35]. 初步表明承德市 PAHs 的贡献源为机动车尾气和燃煤.

$\sum$7PAHs 表示多环芳烃中 7 种致癌多环芳烃的浓度加和（BaA、Chry、BbF、BkF、BaP、InP 和 DahA）. 由表 2 可知春季致癌多环芳烃的浓度平均值为（16.9 ± 12.4）ng·m^{-3}，占 $\sum$PAHs 的 68.41%，夏季为（9.5 ± 7.6）ng·m^{-3}，占 PAHs 的 69.21%，秋季致癌多环芳烃的浓度平均值为（50.4 ± 27.2）ng·m^{-3}，占 $\sum$PAHs 的 71.58%. 冬季致癌多环芳烃的浓度平均值为（90.9 ± 35.9）ng·m^{-3}，占 $\sum$PAHs 的 66.45%. 在秋冬季排放的 $\sum$7PAHs 浓度要远高于在春夏季.

4 个季节中的 ρ（BaP）平均值分别为（3.2 ± 2.6）（春季）、（1.0 ± 0.9）（夏季）、（9.7 ± 5.0）（秋季）和（14.3 ± 5.6）ng·m^{-3}（冬季），BaP 的浓度的平均值除夏季外均超过了环境空气质量标准（GB 3095-2012），从 $\sum$7PAHs 和 BaP 的浓度来看秋冬季 $PM_{2.5}$ 的致癌效应要高于春夏季.

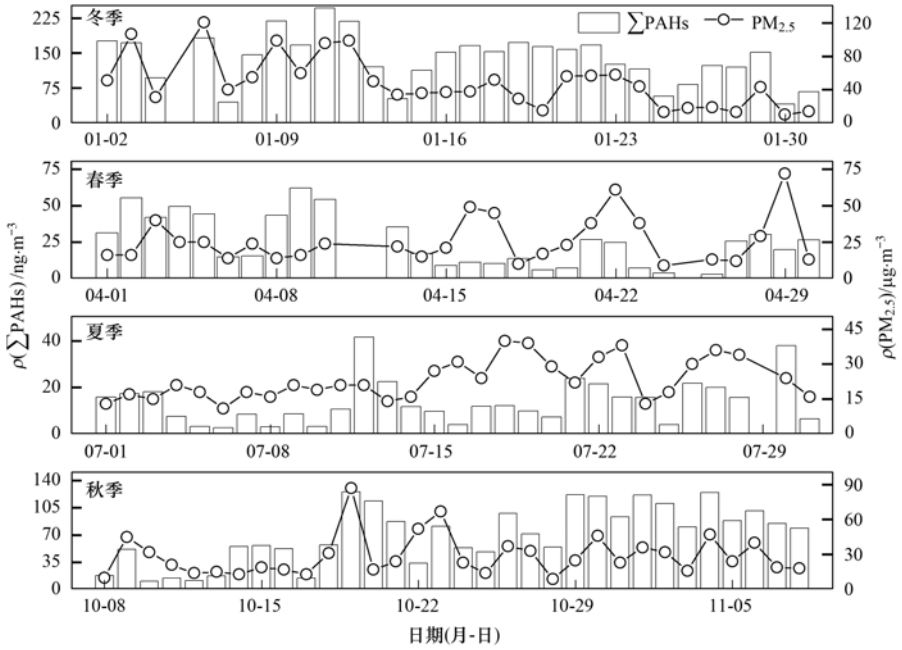


图 2　承德市 $PM_{2.5}$ 和 $\sum$PAHs 浓度逐日变化

Fig. 2　Daily variation of $PM_{2.5}$ and $\sum$PAHs concentrations in Chengde City

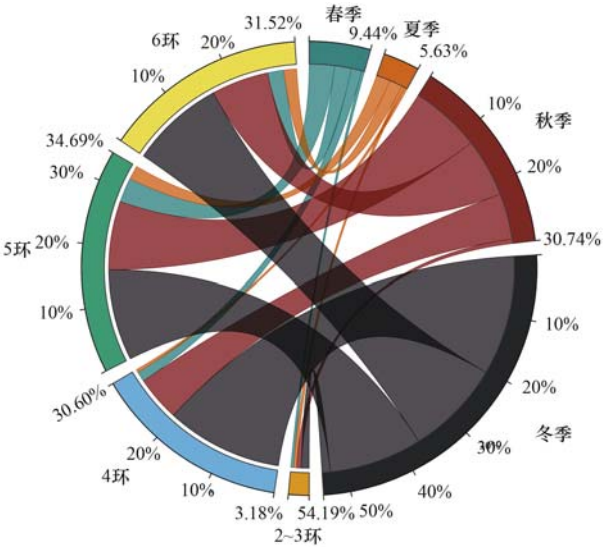
2.2　$PM_{2.5}$ 中 PAHs 源解析

2.2.1　特征比值源解析分析

大多数环境样品中含有混合来源的 PAHs，特征比值法被广泛应用于解析 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的来源[36]，本研究通过利用承德市 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 间的比值来揭示承德市不同季节的 PAHs 排放源. 表 3 计算了 Flu/（Flu + Pyr）、BaA/（BaA + Chry）、Ant/（Ant + Phe）和 InP/（InP + BghiP）的比值.

Flu/（Flu + Pyr）的比值可以区分汽油和柴油排放源[36]，当 Flu/（Flu + Pyr）小于 0.5 是汽油排放源的特征，大于 0.5 是柴油排放源的特征. 从图 4 可以看出，春季、秋季和冬季的 Flu/（Flu + Pyr）大多数分布在小于 0.5 的范围内，同时在表 3 中平均值均小于 0.5，表明在这 3 个季节汽油排放要显著高于柴油. 而在夏季 Flu/（Flu + Pyr）多数大于 0.5，说明在夏季柴油排放贡献较为显著，柴油相较于汽油不易挥发，在夏季温度较高柴油排放的 PAHs 更容易挥发吸附到 $PM_{2.5}$ 中，温度较低时会发生沉降，污染土壤.

有研究表明炼钢粉尘排放源附近的 Flu/（Flu + Pyr）为 0.40 左右[37]，4 个季节的 Flu/（Flu + Pyr）平均值也接近这个值，说明在采样点附近存在炼钢粉尘排放. 有研究表明[38, 39]，BaA/（BaA + Chry）小于 0.2 时主要为石油来源，介于 0.2 ~ 0.35 之间是石油和燃烧混合排放的特征，大于 0.35 则表明主要来源于燃烧源. 承德市 4 个季节的 BaA/（BaA + Chry）平均值均大于 0.35，说明在 4 个季节均呈现出了机动车尾气主导的排放源. Ant/（Ant + Phe）可



所有季节总贡献率为100%,所有环数总贡献率为100%;
线条颜色表示不同季节,线条宽度表示占比大小

图3 不同环数的PAHs在不同季节的贡献率

Fig. 3 Contribution of PAHs with different ring numbers in different seasons

以用来评估PAHs中化石燃料的贡献大小[39],小于0.1证明化石燃料贡献较小,大于0.1则说明化石燃料燃烧来源占据优势,有研究表明Ant/(Ant+Phe)介于0.1~0.3之间代表焦化粉尘和生物质燃烧混合源[37]. 从表3和图4可知,承德市4个季节均存在不同程度的化石燃料燃烧和生物质燃烧排放,在春季、秋季和冬季受到了焦化粉尘和生物质燃烧的影响,其中秋季和冬季较为显著. 除夏季外其余3个季节的Ant/(Ant+Phe)平均值均大于0.1,说明在春季、秋季和冬季化石燃料贡献相比于夏季更显著. InP/(Inp+BghiP)在0.2~0.5之间代表液体化石燃料燃烧来源,当这个值大于0.5的时候则表示生物质燃烧[40]. 由图4可知4个季节的InP/(InP+BghiP)大多数介于0.2~0.5之间,表明4个季节都存在显著的化石燃料燃烧的排放情况,秋季的InP/(InP+BghiP)在大于0.5的范围分布数量相对较多,表明在秋季受到的生物质燃烧的贡献相比其他季节更显著.

表2 承德市不同季节的$PM_{2.5}$及其PAHs浓度[1)]

Table 2 $PM_{2.5}$ and its PAHs mass concentrations in different seasons in Chengde City

项目	春季	夏季	秋季	冬季
样品数量	29	30	32	28
$\rho(PM_{2.5})$	26.59±15.32	23.17±8.38	28.72±17.12	47.68±30.37
ρ(Nap)	0.15±0.11	0.15±0.28	0.13±0.05	0.16±0.10
ρ(Acy)	0.09±0.08	0.10±0.26	0.09±0.03	0.47±0.29
ρ(Ace)	0.32±0.16	0.34±0.20	0.34±0.08	0.12±0.08
ρ(Flu)	0.10±0.05	0.12±0.13	0.11±0.05	0.16±0.13
ρ(Phe)	0.52±0.25	0.51±0.24	0.87±0.52	2.10±2.00
ρ(Ant)	0.10±0.09	0.07±0.16	0.17±0.14	0.64±0.55
ρ(Fla)	0.77±0.72	0.24±0.24	3.25±3.04	10.31±4.19
ρ(Pyr)	0.91±0.94	0.21±0.18	3.48±3.25	13.47±5.30
ρ(BaA)	1.11±1.13	0.21±0.13	4.90±4.27	15.04±5.92
ρ(Chry)	1.85±1.58	0.56±0.52	6.45±5.22	12.78±7.80
ρ(BbF)	6.33±4.48	3.65±2.34	14.13±7.34	18.95±6.65
ρ(BkF)	1.79±1.32	1.20±0.78	3.74±2.36	6.86±2.68
ρ(BaP)	3.20±2.58	1.02±0.66	9.73±4.97	14.33±5.55
ρ(InP)	1.64±1.09	2.22±1.56	7.17±4.37	11.27±5.55
ρ(DahA)	0.96±0.62	0.69±0.70	4.22±2.56	11.66±6.03
ρ(BghiP)	4.84±3.26	2.49±1.63	11.54±5.38	18.57±7.44
$\rho(\sum 7\text{PAHs})$	16.89±12.39	9.51±7.60	50.35±27.19	90.90±35.93
$\rho(\sum \text{PAHs})$	24.69±17.42	13.74±9.35	70.34±36.68	136.80±52.07

1)$PM_{2.5}$浓度单位为$\mu g \cdot m^{-3}$,其余浓度单位为$ng \cdot m^{-3}$

表3 承德市不同季节的$PM_{2.5}$中PAHs特征比值

Table 3 Diagnostic ratios of PAHs in $PM_{2.5}$ in different seasons in Chengde City

特征比值	春季		夏季		秋季		冬季	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
Flu/(Flu+Pyr)	0.40~0.55	0.48±0.04	0.31~0.64	0.52±0.06	0.35~0.57	0.49±0.04	0.30~0.54	0.43±0.06
BaA/(BaA+Chry)	0.13~0.63	0.36±0.11	0.11~0.78	0.36±0.22	0.18~0.53	0.41±0.09	0.34~0.73	0.57±0.09
Ant/(Ant+Phe)	0.05~0.43	0.14±0.07	0.02~0.39	0.09±0.09	0.09~0.30	0.16±0.05	0.16~0.61	0.28±0.09
InP/(InP+BghiP)	0.14~0.32	0.25±0.03	0.19~0.40	0.28±0.06	0.21~0.62	0.36±0.11	0.30~0.51	0.37±0.06

比值法分析结果表明,承德市4个季节PAHs排放源有所差异,生物质燃烧、化石燃料燃烧、机

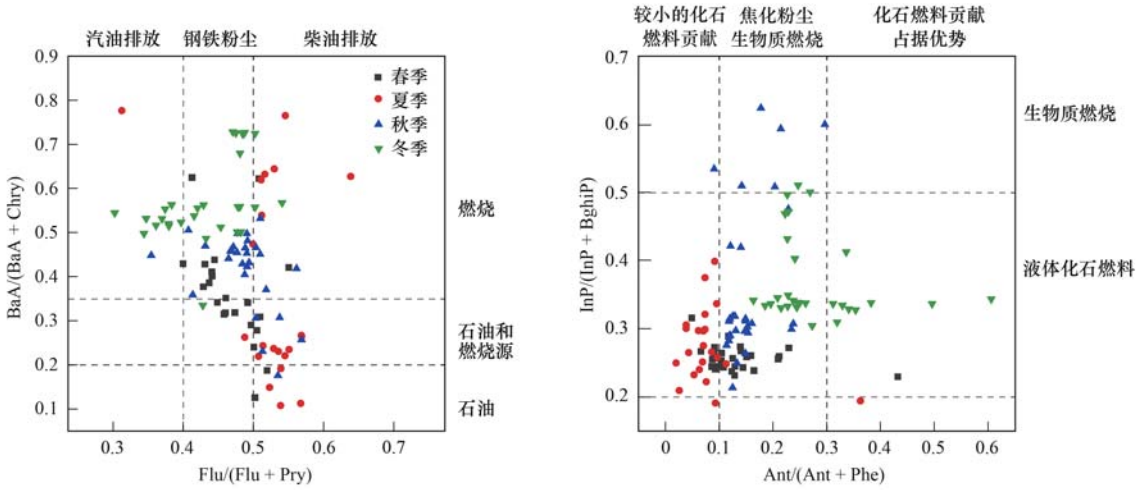


图 4　承德市不同季节的 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 特征比值

Fig. 4　Graphical representation of the diagnostic ratios of PAHs in $PM_{2.5}$ in different seasons in Chengde City

动车排放、燃煤和炼钢烟尘是承德市 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要来源.

2.2.2　PMF 源解析分析

为了有效地控制承德市大气污染,有必要对其潜在污染源进行分析. PMF 是一种广泛应用于潜在 PAHs 的来源识别的方法,可以在没有污染来源特征的情况下对污染物进行来源识别[41]. PMF 算法是由 Paatero 等[42, 43]开发的一种加权的最小二乘法. 与传统的因子分析方法相比,PMF 具有非负约束的优势,并且能够将每个数据的不确定性视为该点的权重. 本文使用 US EPA PMF5.0 Model,用于确定承德市 $PM_{2.5}$ 中 16 种 PAHs 的主要来源并揭示不同源类贡献率的大小. 分别输入春季(28 组)、夏季(30 组)、秋季(30 组)和冬季(29 组)的环境样本以及 16 种 PAHs 的不确定度,基础模型运行20 次.

信噪比(S/N)适用于表示测得数据是真实的还是在数据噪声范围内[42]. 使用信噪比数值大小对物种进行分类,S/N > 2 被定义为:“Strong”, 0.2 < S/N < 2 被定义为:“Weak”,S/N < 0.2 被定义为:“Bad”. 16 种测得的 PAHs 均被定义为“Strong”. 综合考虑选择提取 4 个因子,最小值 Q 值接近理论值 Q_{robust}, 16 种 PAHs 的估算浓度和实测浓度之间的相关性系数均大于 0.7,表明实测的浓度可以用选择的 4 个因子来解释.

如图 5 所示,分析结果表明承德市 4 个季节的 16 种 PAHs 可以识别出 4 种不同的来源,且每个季节的排放来源贡献率有着不同的差异. 以春季为例,因子 1 中 BaA、BbF、BkF、InP、DahA 和 BghiP 贡献率较高,DahA、BghiP 和 InP 高环数的 PAHs 是汽车尾气排放的标志物[44],此外 BbF 和 BkF 是柴油车排放的示踪物[45],BaA 来源于以天然气,但是公交车和出租车以天然气为燃料排放含多环芳烃的尾气[16]. 因此因子 1 被认定为交通排放. 因子 2 的主要贡献物种为 NaP、Flu、Ace 和 Ant, Flu 是工业锅炉和热电厂的标志物[46],Acy 被用作水泥行业的指示剂[47],Nap 也被报道为在钢铁行业中的优势物种[48],Ant 被确定为焦化工业焦炉排放的指示物[49],因此,因子 2 被确定为工业排放. 因子 3 中 Flt、Pyr、Chry 和 BaP 的贡献率较高,Flt、Pyr 和 BaP 是燃煤排放的产物[50],Chry 是天然气燃烧的标志物,也在农业焚烧木炭燃烧和垃圾焚烧中产生[16],因此因子 3 被确定为燃煤和生物质燃烧来源. 因子 4 中 Ace、Phe、Flu 和 Acy 的贡献率比较高,Acy、Ace、Phe 和 Flu 是原油和石油产品泄漏和挥发的标志产物[51]. 其中 Acy 和 Ace 对漏油和泄漏的贡献很大[52]因子 4 代表了原油和石油挥发泄漏. 针对不同季节不同的因子被认定为不同的来源.

由图 6 可知,春季受到燃煤和生物质燃烧(32.19%)及交通排放(28.06)的贡献率较高,其次是原油和石油的挥发泄漏(23.91%),工业源(15.84%)最少,夏季则是交通排放(27.99%)、工业源(25.85%)、燃煤和生物质燃烧(23.73%)以及原油和石油的挥发泄漏(22.43%), 4 个排放源的贡献差异不大,这可能与夏季温度高光照强度大,PAHs 的二次反应和降解有关. 秋季贡献率较高的有燃煤和生物质燃烧(37.28%)、交通排放(23.93%)和工业源(22.75%),原油和石油会发泄露(16.03%)贡献率较少. 冬季解析出的贡献率特征和秋季相似,依次为燃煤和生物质燃烧(39.34%)、交通排放(26.57%)、工业源(18.19%)以及原油和石油挥发泄漏(15.9%). 由于春夏季温度较高,原油和石油挥发泄漏贡献要高

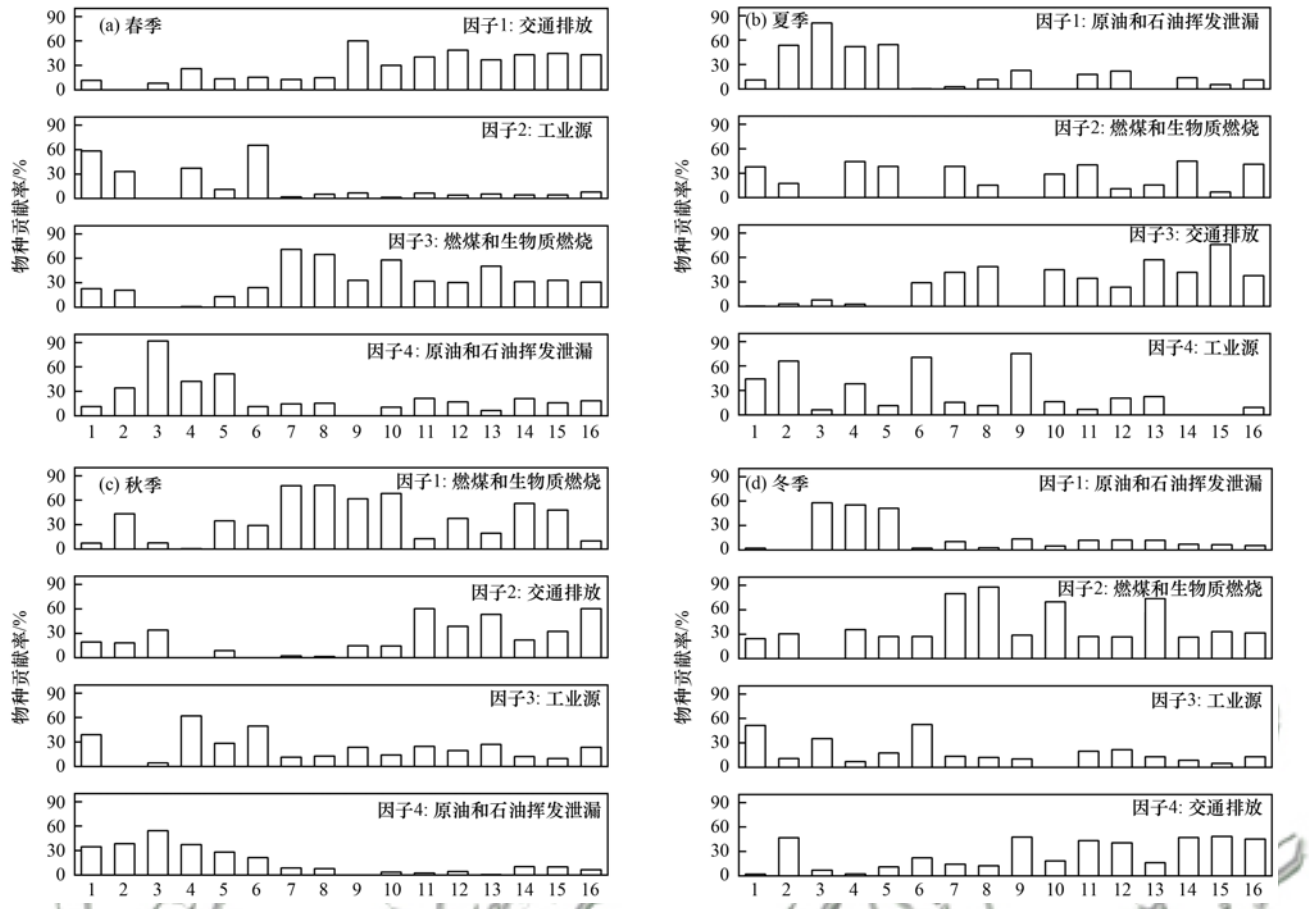


图 5 PMF 模型中各因子中不同物种在不同季节的贡献率

Fig. 5 Contributions of different species in the PMF model for each factor in different seasons

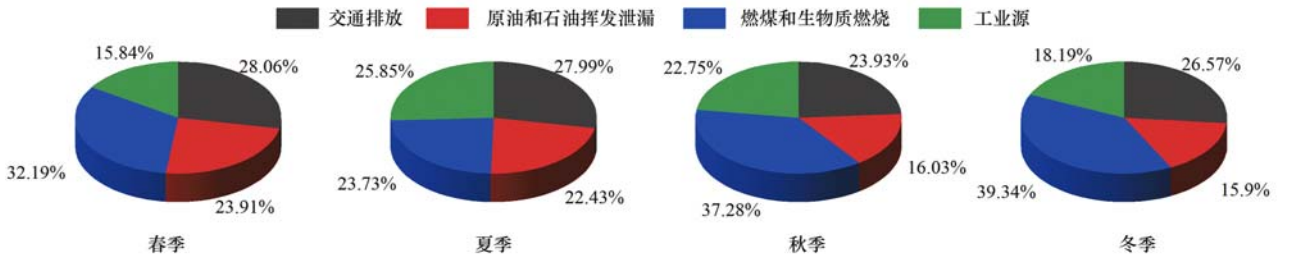


图 6 不同季节的 PMF 模型解析结果

Fig. 6 Results of PMF model analysis for different seasons

于秋冬季,燃煤和生物质燃烧贡献率呈现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化特征,在河北地区秋季的 10 月为收割季节,农作残渣通常作为燃料,该季节生物质燃烧贡献率较高. 而冬季由于供暖的需求,燃煤和生物质燃烧取暖造成的冬季燃煤和生物质燃烧贡献要高于其他季节.

3 不同季节 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的健康风险的评估

PAHs 具有致癌毒性,与 $PM_{2.5}$ 相结合的 PAHs 能够通过呼吸进入人体,对人体产生不利影响[53]. EPA 筛选出的 16 种优先控制的 PAHs 分别有着不同程度的毒性,其中以 BaP 的致癌毒性最强,所以计算每个单体的 BaP 当量浓度(BaP equivalent concentration, BaP_{eq}),并利用 BaP_{eq} 计算了 BaP 的总和毒性当量浓度(BaP toxicity equivalent concentration, BaP_{TEQ})[54]. 根据 US EPA 的健康风险评估模型,以成人和儿童作为研究对象,计算了承德市不同季节的 PAHs 经过呼吸暴露产生的致癌风险. 承德市四季 ρ(BaP)平均值呈现为:(14.3 ± 5.6) ng·m^{-3}(冬季) > (9.7 ± 5.0) ng·m^{-3}(秋季) > (3.2 ± 2.6) ng·m^{-3}(春季) > (1.0 ± 0.7) ng·m^{-3}(夏季),除夏季外其浓度均超过了我国现行空气质量标准的限值(2.5 ng·m^{-3}),初步表明在春季、秋季和冬季存在着不同程度的潜在致癌风险.

图 7 显示 BaP_{TEQ} 也呈现出相同的规律：(31.6 ± 12.9) ng·m^{-3} (冬季) > (17.1 ± 8.6) ng·m^{-3} (秋季) > (5.3 ± 3.9) ng·m^{-3} (春季) > (2.2 ± 1.5) ng·m^{-3} (夏季). BaP 和 BaP_{TEQ} 值均表现为秋冬季较高，春夏季较低. 且承德市 BaP_{TEQ} 全年的变化范围为 0.2 ~ 58.5 ng·m^{-3}，平均值为 14.1 ng·m^{-3}，高于南京 (3.14 ng·m^{-3})[55] 和广州 (6.69 ng·m^{-3})[51] 等我国南方城市；相较于北京 (58.93 ng·m^{-3})[56]、西安 (55.4 ng·m^{-3})[57] 和合肥 (34.5 ng·m^{-3})[58] 等城市要低. 有研究表明[59]，采暖季供暖导致环境中 PAHs 毒性当量浓度增加，在北方采暖季由 PAHs 产生的致癌风险会升高.

美国 EPA 将致癌风险划分为：可接受风险水平 (ILCR < 10^{-6})、潜在致癌风险 (10^{-6} < ILCR < 10^{-4}) 和较高的致癌风险 (10^{-4} < ILCR)[60]. 经计算得到承德市不同季节的 PAHs 通过呼吸暴露途径产生的 ILCR 值如图 7 所示. 成人由于其体重较大、暴露时间较长、其所面临的致癌风险约为儿童的 4 ~ 5 倍. 承德市不同季节的成人和儿童的 ILCR 分布均呈现出：冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季.

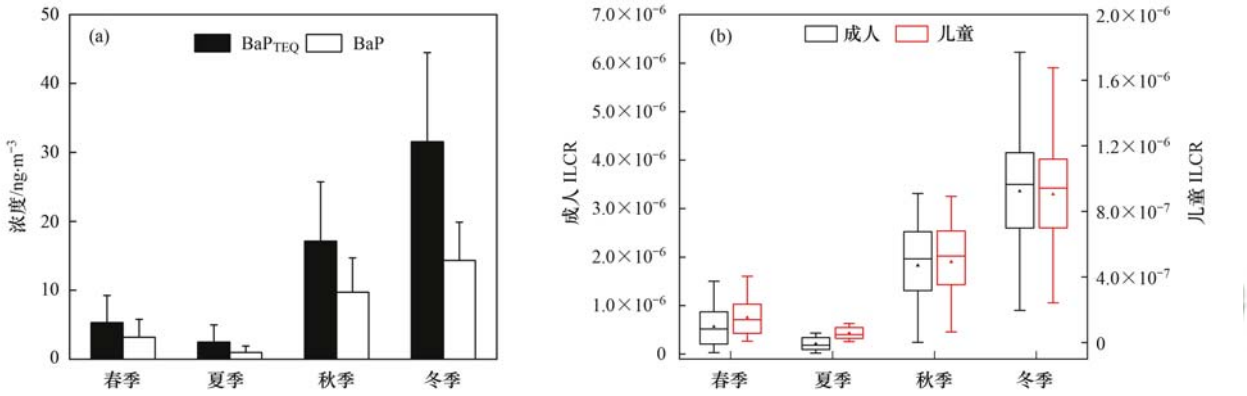


图 7　承德市不同季节的毒性当量浓度和呼吸暴露途径估算的 ILCR 值

Fig. 7　Toxic equivalent concentrations and ILCR values estimated by respiratory exposure pathways during the different seasons in Chengde City

承德市春季成人和儿童 ILCR 范围分别为 3.41×10^{-7} ~ 1.5×10^{-6} 和 9.16×10^{-9} ~ 4.04×10^{-7}，对于成人在春季采样时间内存在高出可接受风险水平的情况，存在一定的潜在致癌风险；儿童在春季处于可接受的健康风险水平 (ILCR < 10^{-6}). 在夏季 PAHs 对于成人和儿童在呼吸暴露途径产生健康风险处于可接受健康风险水平；在秋季 (成人 ILCR：1.83×10^{-6}) 和冬季 (成人 ILCR：3.36×10^{-6}) PAHs 对成人存在潜在的致癌风险，且冬季成人的 ILCR 值约为秋季的 2 倍、春季的 6 倍、夏季的 16 倍；儿童在秋季和冬季 ILCR 变化范围分别为 6.59×10^{-8} ~ 8.92×10^{-7} 和 2.43×10^{-7} ~ 1.68×10^{-6}，表明了承德市冬季 PAHs 对儿童存在一定的潜在致癌风险. 以上结果表明承德市在秋冬季节的潜在致癌风险要高于夏季和春季，这是由于秋冬季节不利的气象条件叠加污染物排放造成的. 因此，居民在外出时，尤其是秋冬季节，应当采取防护措施，减少与空气中污染物的接触.

通过结合不同排放源贡献，以成人为例计算了不同季节的 4 种排放源产生的 ILCR (图 8). 在春季由燃煤和生物质燃烧 (1.82×10^{-7}) 产生的 ILCR 值最高，其次是交通排放 (1.59×10^{-7})、原油和石油

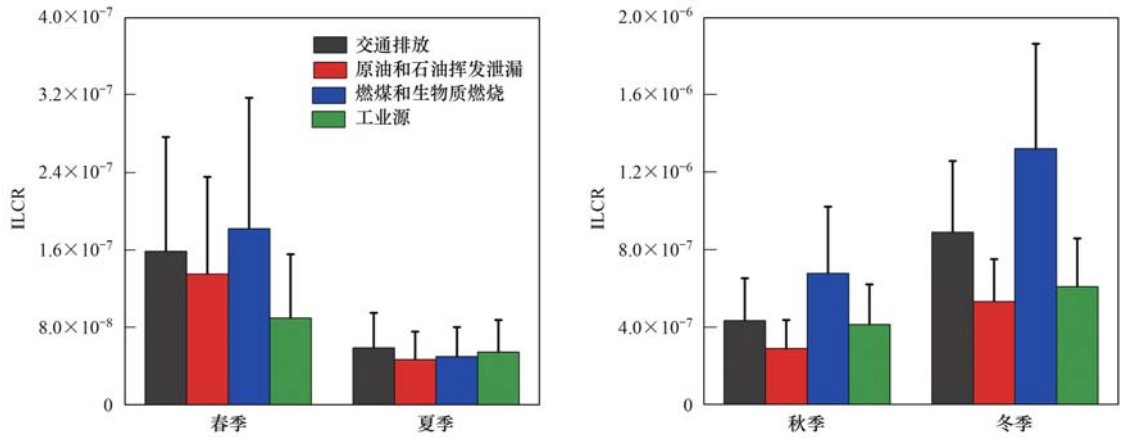


图 8　承德市不同季节的 4 种不同来源的导致的健康风险

Fig. 8　Health risks caused by four different sources in different seasons in Chengde City

挥发泄漏(1.35×10^{-7})以及工业源(8.97×10^{-8});在夏季 4 种排放源产生的 ILCR 值相差不大,依次为交通排放(5.92×10^{-8})、工业源(5.47×10^{-8})、燃煤和生物质燃烧(5.02×10^{-8})以及原油和石油挥发泄漏(4.72×10^{-8});在秋季由燃煤和生物质燃烧(6.8×10^{-7})产生的 ILCR 值最高,其他 3 种相差不大,依次为交通排放(4.37×10^{-7})、工业源(4.15×10^{-7})以及原油和石油挥发泄漏(2.93×10^{-7});冬季与秋季相似,由燃煤和生物质燃烧(1.32×10^{-6})产生的 ILCR 值最高,交通排放(8.93×10^{-7})次之,工业源(6.11×10^{-7})以及原油和石油挥发泄漏(5.34×10^{-7})相差不大. 在春季、秋季和冬季,由燃煤和生物质燃烧、交通排放产生的 ILCR 值较高,政府也应当采取一些措施来减少燃烧源和交通排放产生的 PAHs 浓度水平,降低风险.

4 结论

(1)在采样期间,承德市 $\rho(PM_{2.5})$ 和 $\rho\left(\sum PAHs\right)$ 分别为 9.0 ~ 121.0 μg·m^{-3}和 2.7 ~ 246.4 ng·m^{-3},随着季节的变化,$PM_{2.5}$的升高伴随着 $\sum PAHs$ 的增加. $\rho\left(\sum PAHs\right)$ 的季节平均值表现为:(136.8 ± 52.1) ng·m^{-3}(冬季) > (70.3 ± 36.7) ng·m^{-3}(秋季) > (24.7 ± 17.4) ng·m^{-3}(春季) > (13.7 ± 9.4) ng·m^{-3}(夏季).

(2)在全年的 $\sum PAHs$ 中不同环数的 PAHs 占比分别为:34.69%(5 环) > 31.52%(6 环) > 30.61%(4 环) > 3.18%(2 ~ 3 环). 2 ~ 3 环是易挥发的 PAHs,在 4 个季节中分布较少,4 ~ 6 环的 PAHs 占绝对的优势;4 个季节中 Chry、BbF、BaP、BghiP 和 InP 这 5 种单体 PAHs 浓度较高,初步体现出了机动车尾气和燃煤排放的影响.

(3)特征比值法分析结果表明,承德市 4 个季节 PAHs 排放源有所差异,生物质燃烧、化石燃料燃烧、机动车排放、燃煤和炼钢烟尘是承德市 $PM_{2.5}$中 PAHs 的主要来源;通过使用 PMF 分析得出承德市不季节的排放源贡献率是不同的,其中春夏季由于温度较高产生的原油和石油挥发泄漏贡献率较高,而秋冬季燃煤和生物质燃烧的贡献率增加明显.

(4)承德市增量终生致癌风险(ILCR)结果表明,成人在春季、秋季和冬季存在不同程度的潜在致癌风险,儿童仅在冬季存在潜在的致癌风险,且在采样期间成人和儿童 ILCR 在 4 个季节的变化均为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季;基于源解析的致癌风险分配计算表明,在春季、秋季和冬季,由燃煤和生物质燃烧、交通排放产生的 ILCR 值较高.

参考文献:

[1] 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 等. 承德市 $PM_{2.5}$中碳质组分的季节分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(11): 5152-5161.
He B W, Nie S S, Wang S, *et al*. Seasonal variation and source apportionment of carbonaceous species in $PM_{2.5}$ in Chengde[J]. Environmental Science, 2021, **42**(11): 5152-5161.

[2] 杜沛, 王建州. 北京市控制 $PM_{2.5}$污染的健康效益评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1255-1267.
Du P, Wang J Z. Health benefit assessment of $PM_{2.5}$ pollution control in Beijing[J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1255-1267.

[3] Qi ZH, Song YY, Ding QQ, *et al*. Water soluble and insoluble components of $PM_{2.5}$ and their functional cardiotoxicities on neonatal rat cardiomyocytes in vitro[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **168**: 378-387.

[4] Lee B J, Kim B, Lee K. Air pollution exposure and cardiovascular disease[J]. Toxicological Research, 2014, **30**(2): 71-75.

[5] 王娟, 郭观林, 秦宁, 等. 某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4345-4354.
Wang J, Guo G L, Qin N, *et al*. Size distribution characteristics and inhalation exposure of particle-bound PAHs in an industrial city[J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4345-4354.

[6] Wu X, Nethery R C, Sabath B M, *et al*. Exposure to air pollution and COVID-19 mortality in the United States: a nationwide cross-sectional study[J]. MedRxiv, doi: 10.1101/2020.04.05.20054502.

[7] 赵孝囡, 王申博, 杨洁茹, 等. 郑州市 $PM_{2.5}$组分、来源及其演变特征[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 3633-3643.
Zhao X N, Wang S B, Yang J R, *et al*. Chemical components and sources of $PM_{2.5}$ and their evolutive characteristics in Zhengzhou[J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 3633-3643.

[8] 董喆, 姜楠, 王佳, 等. 郑州市大气 $PM_{2.5}$中多环芳烃的污染特征及健康风险评价[J]. 郑州大学学报(理学版), 2020, **52**(2): 108-113.
Dong Z, Jiang N, Wang J, *et al*. Pollution characterization and health risk assessment of $PM_{2.5}$-bound PAHs in ambient air in Zhengzhou[J]. Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition), 2020, **52**(2): 108-113.

[9] 吴志远, 张丽娜, 夏天翔, 等. 基于土壤重金属及 PAHs 来源的人体健康风险定量评价: 以北京某工业污染场地为例[J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 4180-4196.
Wu Z Y, Zhang L N, Xia T X, *et al*. Quantitative assessment of human health risks based on soil heavy metals and PAHs sources: take a polluted industrial site of Beijing as an example[J]. Environmental Science, 2020, **41**(9): 4180-4196.

[10] Chen Y, Luo X S, Zhao Z, *et al*. Summer-winter differences of $PM_{2.5}$ toxicity to human alveolar epithelial cells (A549) and the roles of transition metals[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **165**: 505-509.

[11] 齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 等. 洛阳市秋冬季 $PM_{2.5}$中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 595-603.
Qi J W, Zhang R Q, Jiang N, *et al*. Characterization, sources, and health risks of $PM_{2.5}$-bound PAHs during autumn and winter

in Luoyang City[J]. Environmental Science, 2021, **42**(2): 595-603.

[12] Niu X Y, Ho S S H, Ho K F, *et al*. Atmospheric levels and cytotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated-PAHs in $PM_{2.5}$ in the Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. Environmental Pollution, 2017, **231**: 1075-1084.

[13] Mehmood T, Zhu T L, Ahmad I, *et al*. Ambient $PM_{2.5}$ and PM_{10} bound PAHs in Islamabad, Pakistan: concentration, source and health risk assessment[J]. Chemosphere, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127187.

[14] Gong X S, Shen Z X, Zhang Q, *et al*. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) source profiles in urban $PM_{2.5}$ fugitive dust: A large-scale study for 20 Chinese cites[J]. Science of the Total Environment, 2019, **687**: 188-197.

[15] Kang M, Kim K, Choi N, *et al*. Recent occurrence of PAHs and n-Alkanes in $PM_{2.5}$ in Seoul, Korea and characteristics of their sources and toxicity[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, **17**(4), doi: 10.3390/ijerph17041397.

[16] Azimi-Yancheshmeh R, Moeinaddini M, Feiznia S, *et al*. Seasonal and spatial variations in atmospheric $PM_{2.5}$-bound PAHs in Karaj City, Iran: sources, distributions, and health risks[J]. Sustainable Cities and Society, 2021, **72**, doi: 10.1016/j.scs.2021.103020.

[17] Alves C A, Vicente A M, Custódio D, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in $PM_{2.5}$ from Southern European cities[J]. Science of the Total Environment, 2017, **595**: 494-504.

[18] Zheng X, Yang Y, Liu M, *et al*. PAH determination based on a rapid and novel gas purge-microsyringe extraction (GP-MSE) technique in road dust of Shanghai, China: characterization, source apportionment, and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2016, **557-558**: 688-696.

[19] Chen Y, Li X H, Zhu T L, *et al*. $PM_{2.5}$-bound PAHs in three indoor and one outdoor air in Beijing: Concentration, source and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2017, **586**: 255-264.

[20] Feng B H, Li L J, Xu H B, *et al*. $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Beijing: Seasonal variations, sources, and risk assessment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **77**: 11-19.

[21] 张逸琴, 王杰, 高健, 等. 2016～2017 年采暖期华北平原东部 $PM_{2.5}$ 组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5202-5212.
Zhang Y Q, Wang J, Gao J, *et al*. Chemical composition characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ during the heating period of 2016-2017 in the eastern part of the north China plain[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5202-5212.

[22] Zhang Y J, Lin Y, Cai J, *et al*. Atmospheric PAHs in North China: spatial distribution and sources[J]. Science of the Total Environment, 2016, **565**: 994-1000.

[23] 王彤, 华阳, 许庆成, 等. 京津冀郊区站点秋冬季大气 $PM_{2.5}$ 来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1035-1042.
Wang T, Hua Y, Xu Q C, *et al*. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in suburban area of Beijing-Tianjin-Hebei region in autumn and winter[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1035-1042.

[24] 朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 等. 京津冀及周边区域 $PM_{2.5}$ 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 574-586.
Zhu Y Y, Gao Y X, Chai W X, *et al*. Heavy pollution characteristics and assessment of $PM_{2.5}$ predicted model results in Beijing-Tianjin-Hebei region and surrounding areas during November 22 to December 4, 2018[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 574-586.

[25] 尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 等. 北京地区偏南风和偏东风条件下污染特征差异[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4844-4854.
Yin X M, Qiao L, Zhu X W, *et al*. Differences in pollution characteristics under the southerly and easterly wind in Beijing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4844-4854.

[26] 周胜, 陈桐生, 黄报远, 等. 2015 和 2018 年承德市区 $PM_{2.5}$ 排放与来源对比分析[J]. 环境工程, 2019, **37**(11): 125-131.
Zhou S, Chen T S, Huang B Y, *et al*. Comparison analysis of emissions and sources of $PM_{2.5}$ in the urban area in Chengde in 2015 and 2018[J]. Environmental Engineering, 2019, **37**(11): 125-131.

[27] 王帅, 崔建升, 冯亚平, 等. 石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5325-5335.
Wang S, Cui J S, Feng Y P, *et al*. Characteristics and source apportionment of VOCs and O^3 in Shijiazhuang[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5325-5335.

[28] Zhang Y X, Tao S, Shen H Z, *et al*. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, **106**(50): 21063-21067.

[29] Shen H Z, Tao S, Liu J F, *et al*. Global lung cancer risk from PAH exposure highly depends on emission sources and individual susceptibility[J]. Scientific Reports, 2014, **4**, doi: 10.1038/srep06561.

[30] Nguyen T N T, Jung K S, Son J M, *et al*. Seasonal variation, phase distribution, and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site in Ulsan, South Korea[J]. Environmental Pollution, 2018, **236**: 529-539.

[31] 顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 等. 常州市大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(8): 3110-3119.
Gu A J, Liu J S, Luo S P, *et al*. Pollution characteristics and source identification of PAHs in atmospheric $PM_{2.5}$ in Changzhou City[J]. Environmental Science, 2017, **38**(8): 3110-3119.

[32] 张艺璇, 曹芳, 郑涵, 等. 2017 年秋季长春市 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 564-573.
Zhang Y X, Cao F, Zheng H, *et al*. Source apportionment and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ in Changchun City, autumn of 2017[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 564-573.

[33] Li X X, Kong S F, Yin Y, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric $PM_{2.5}$ around 2013 Asian Youth Games period in Nanjing[J]. Atmospheric Research, 2016, **174-175**: 85-96.

[34] 马社霞, 张啸, 陈来国, 等. 海南五指山背景点 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(S1): 103-107.
Ma S X, Zhang X, Chen L G, *et al*. Characteristics of PAHs concentration in the atmospheric $PM_{2.5}$ in Wuzhi Mountain background in Hainan, South China[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(S1): 103-107.

[35] Bourotte C, Forti M C, Taniguchi S, *et al*. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil[J].

Atmospheric Environment, 2005, **39**(21): 3799-3811.
[36] Bragato M, Joshi K, Carlson J B, *et al*. Combustion of coal, bagasse and blends thereof: Part Ⅱ: speciation of PAH emissions [J]. Fuel, 2012, **96**: 51-58.
[37] Wang S B, Ji Y Q, Zhao J B, *et al*. Source apportionment and toxicity assessment of $PM_{2.5}$-bound PAHs in a typical iron-steel industry city in northeast China by PMF-ILCR[J]. Science of the Total Environment, 2020, **713**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136428.
[38] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(13): 2895-2921.
[39] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al*. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, **33**(4): 489-515.
[40] Mancilla Y, Mendoza A, Fraser M P, *et al*. Organic composition and source apportionment of fine aerosol at Monterrey, Mexico, based on organic markers [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(2): 953-970.
[41] Gao B, Wang X M, Zhao X Y, *et al*. Source apportionment of atmospheric PAHs and their toxicity using PMF: impact of gas/particle partitioning[J]. Atmospheric Environment, 2015, **103**: 114-120.
[42] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993, **18**(2): 183-194.
[43] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
[44] Li Q, Jiang N, Yu X, *et al*. Sources and spatial distribution of $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Zhengzhou in 2016[J]. Atmospheric Research, 2019, **216**: 65-75.
[45] Wang X T, Miao Y, Zhang Y, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk [J]. Science of the Total Environment, 2013, **447**: 80-89.
[46] Cvetković A, Jovašević-Stojanović M, Marković D, *et al*. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Belgrade, Serbia[J]. Atmospheric Environment, 2015, **112**: 335-343.
[47] Yang H H, Lee W J, Chen S J, *et al*. PAH emission from various industrial stacks[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, **60**(2): 159-174.
[48] Dat N D, Chang M B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies[J]. Science of the Total Environment, 2017, **609**: 682-693.
[49] Aydin Y M, Kara M, Dumanoglu Y, *et al*. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey[J]. Atmospheric Environment, 2014, **97**: 271-285.
[50] Callén M S, Iturmendi A, López J M. Source apportionment of atmospheric $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health[J]. Environmental Pollution, 2014, **195**: 167-177.
[51] Liu J J, Man R L, Ma S X, *et al*. Atmospheric levels and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bound to $PM_{2.5}$ in Guangzhou, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, **100**(1): 134-143.
[52] 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.
[53] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 1992, **26**(7): 1278-1284.
[54] Slezakova K, Castro D, Delerue-Matos C, *et al*. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: levels and associated health risks[J]. Atmospheric Research, 2013, **127**: 141-147.
[55] Liu X S, Schnelle-Kreis J, Schloter-Hai B, *et al*. Analysis of PAHs associated with PM_{10} and $PM_{2.5}$ from different districts in Nanjing[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2019, **19**(10): 2294-2307.
[56] Wang X P, Zong Z, Tian C G, *et al*. Assessing on toxic potency of $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at a national atmospheric background site in North China[J]. Science of the Total Environment, 2018, **612**: 330-338.
[57] Li J J, Wang G H, Aggarwal S G, *et al*. Comparison of abundances, compositions and sources of elements, inorganic ions and organic compounds in atmospheric aerosols from Xi'an and New Delhi, two megacities in China and India[J]. Science of the Total Environment, 2014, **476-477**: 485-495.
[58] Hu R Y, Liu G J, Zhang H, *et al*. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of Hefei, China: levels, characterizations and health risks[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, **74**(3): 442-451.
[59] Kong S, Ding X, Bai Z, *et al*. A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ in five typical cities of Liaoning Province, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **183**(1-3): 70-80.
[60] Zhang Y, Zheng H, Zhang L, *et al*. Fine particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at an urban site of Wuhan, central China: characteristics, potential sources and cancer risks apportionment[J]. Environmental Pollution, 2019, **246**: 319-327.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 43 No. 5

May 15, 2022

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Urban Area of Beijing ····· AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, *et al.* (2251)

Modeling of $PM_{2.5}$ Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model ····· FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, *et al.* (2262)

Spatio-temporal Evolution Patterns of $PM_{2.5}$ and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018 ····· ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, *et al.* (2274)

Characteristics and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence ····· TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, *et al.* (2284)

Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem ····· ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, *et al.* (2294)

Source Apportionment and Seasonal Changes in $PM_{2.5}$ Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City ····· SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, *et al.* (2304)

Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of $PM_{2.5}$ Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan ····· REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, *et al.* (2317)

Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient $PM_{2.5}$ in the Winter of Zhengzhou ····· YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, *et al.* (2329)

Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in $PM_{2.5}$ During Winter in Zibo City ····· BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, *et al.* (2336)

Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in $PM_{2.5}$ in Chengde ····· HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, *et al.* (2343)

Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China ····· FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, *et al.* (2355)

Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain ····· ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, *et al.* (2363)

Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology ····· HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, *et al.* (2373)

Classification Control of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity ····· CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, *et al.* (2383)

Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China ····· YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, *et al.* (2395)

Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030 ····· CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, *et al.* (2403)

Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation ····· CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, *et al.* (2415)

Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis ····· SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, *et al.* (2427)

Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Plolicy During Heavy Air Pollution Alert ····· ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)

Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin ····· ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, *et al.* (2448)

Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin ····· LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, *et al.* (2459)

Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River ····· WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, *et al.* (2467)

APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen ····· SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, *et al.* (2476)

Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments ····· XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)

Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City ····· HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, *et al.* (2500)

Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake ····· HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, *et al.* (2510)

Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication ····· ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, *et al.* (2518)

Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology ····· MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, *et al.* (2527)

Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm ····· ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, *et al.* (2537)

Adsorption and Interception Effects of *Eichhornia crassipes* on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin ····· LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, *et al.* (2548)

Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake ····· LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, *et al.* (2557)

Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake ····· YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, *et al.* (2566)

Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment ····· CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, *et al.* (2575)

Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River ····· LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, *et al.* (2586)

Non-point Source Pollution (NPSP) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River ····· XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, *et al.* (2595)

Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments ····· LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, *et al.* (2606)

Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period ····· ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, *et al.* (2614)

Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir ····· GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (2624)

Distribution Characteristics of Microplastics in *Bellamya aeruginosa* in Typical Area of Poyang Lake ····· JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, *et al.* (2633)

Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO_2-Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes ····· FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, *et al.* (2640)

Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H_2O_2 Catalyzed by Magnetic $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4@SiO_2$ ····· XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, *et al.* (2650)

Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite ····· JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, *et al.* (2662)

Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(Ⅴ) by AMD Sludge Composite Material ····· ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, *et al.* (2673)

Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates ····· LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, *et al.* (2685)

Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors ····· LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)

Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions ····· ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)

Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area ····· CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)

Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil ····· ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, *et al.* (2732)

Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of *Brassica napus* L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils ····· MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, *et al.* (2741)

Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem ····· WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, *et al.* (2751)

Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field ····· XU Man, GAO Ming, YU Luo, *et al.* (2758)

Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers ····· XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, *et al.* (2770)

Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil ····· SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, *et al.* (2779)

Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain ····· GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, *et al.* (2788)

Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain ····· HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, *et al.* (2802)

Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland ····· WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, *et al.* (2812)

Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China ····· LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, *et al.* (2822)