

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析	张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)
我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价	杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)
基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络	乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)
城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市为例	陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)
天津市“十三五”期间 PM _{2.5} 减排效果评估	肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)
清洁取暖对保定市采暖期 PM _{2.5} 中碳质气溶胶的影响	罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关键, 郭志强, 李博文 (3063)
南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)
大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响	汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)
热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文师 (3089)
基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析	林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)
2016~2020 年成都市控制 PM _{2.5} 和 O ₃ _{8h} 污染的健康效益评价	张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)
深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析	刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗玖 (3117)
贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单	王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)
西安市大气降水的主要化学组分及其来源	周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)
宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源	刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)
雅鲁藏布江水化学演变规律	江平, 张全发, 李思悦 (3165)
无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析	徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)
太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价	罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)
北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估	蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)
氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程	郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)
淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估	武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)
西宁市浅层地下水化学特征及形成机制	刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)
叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价	闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)
密云水库细菌群落组成结构及影响因素	陈颖, 王佳文, 梁思航, 陈倩 (3247)
可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径	许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)
纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制	陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)
高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的去除性能及机制	张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)
铜改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定	何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)
城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素	张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)
基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响	符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)
我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估	黄静文, 刘磊, 颜晓元, 迺超普 (3321)
气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析	金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩娟, 陈明利 (3329)
基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量	丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)
河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征	孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)
乌梁素海东部流域非生季草地土壤细菌群落结构的垂向差异	李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)
芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局	毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)
植被类型对黄土高原露天矿山复垦土壤碳循环功能基因的影响	赵姣, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)
施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响	姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)
甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响	朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)
生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N ₂ O 排放及其功能基因的影响	陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)
覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响	蒋洪利, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)
不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响	穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)
基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析	陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)
云南 5 城市道路扬尘 PM _{2.5} 中重金属含量表征及健康风险	韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)
兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价	李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)
PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例	高越, 吕童, 张鑫凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)
基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析	张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)
PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析	王美华 (3509)
三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价	刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)
皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)
张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析	安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)
滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价	汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)
矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析	魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)
基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析	卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)
不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险	祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)
山东省典型灌区土壤-小麦重金属健康风险评估	王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)
基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测	牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)
《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)	

西安市大气降水的主要化学组分及其来源

周东^{1,2}, 黄智浦¹, 李思敏¹, 王森^{1,3*}, 牛振川^{2,4}, 熊晓虎², 冯雪⁵

(1. 西北大学城市与环境学院, 陕西省地表过程与环境承载力重点实验室, 西安 710127; 2. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061; 3. 陕西西安城市生态系统定位观测研究站, 西安 710127; 4. 陕西关中平原区域生态环境变化与综合治理国家野外科学观测研究站, 西安 710061; 5. 西安地球环境创新研究院, 西安 710061)

摘要: 为认识西安市大气降水主要化学组分的现状, 对2019年西安市市区和郊区大气降水样品的pH值、电导率、水溶性离子和重金属的质量浓度、湿沉降通量和来源进行了研究。结果表明, 西安市冬季大气降水pH、电导率、水溶性离子和重金属浓度均高于其它季节。降水中主要的水溶性离子为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 其之和占总离子浓度的 $(88.5 \pm 2.8)\%$; 市区和郊区主要重金属是Zn和Fe、Zn和Mn, 其之和分别占总金属浓度的 $(54.0\% \pm 3)\%$ 和 $(47.0\% \pm 8)\%$ 。市区和郊区降水水中水溶性离子的湿沉降通量分别为 $(253.2 \pm 58.4) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ 和 $(241.9 \pm 61.1) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$, 呈现出冬季高于其他季节的特点; 重金属的湿沉降通量分别为 $(86.2 \pm 37.5) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ 和 $(88.1 \pm 37.4) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$, 季节差异较小。PMF源解析表明, 市区和郊区降水水中水溶性离子主要来源于燃烧源 $(57.5\%$ 和 $32.32\%)$, 其次是机动车源 $(24.4\%$ 和 $17.2\%)$ 和扬尘源 $(18.1\%$ 和 $27.0\%)$, 郊区降水中离子还受到了当地农业 (11.1%) 的影响。市区和郊区降水中重金属主要来源于工业源 $(51.8\%$ 和 $46.7\%)$; 燃煤和机动车混合源在冬季贡献率比夏季分别高 10.7% 和 6.1% 。

关键词: 大气降水; 水溶性离子; 重金属; 正交矩阵因子分解模型; 湿沉降通量; 来源解析

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3142-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202207041

Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an

ZHOU Dong^{1,2}, HUANG Zhi-pu¹, LI Si-min¹, WANG Sen^{1,3*}, NIU Zhen-chuan^{2,4}, XIONG Xiao-hu², FENG Xue⁵

(1. Key Laboratory of Surface Processes and Environmental Carrying Capacity in Shaanxi Provincial, College of Urban and Environmental Sciences, Northwestern University, Xi'an 710127, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 3. Urban Ecosystem Observation and Research Station in Xi'an, Xi'an 710127, China; 4. National Field Observation and Research Station of Regional Eco-Environmental Change and Comprehensive Management in Guanzhong Plain, Xi'an 710061, China; 5. Institute of Earth Environment Innovation in Xi'an, Xi'an 710061, China)

Abstract: In order to understand the current status of main chemical components of atmospheric precipitation in Xi'an, the pH, electrical conductivity, mass concentration of water-soluble ions and heavy metals, wet deposition fluxes, and their sources in precipitation samples in urban and suburban areas of Xi'an in 2019 were studied. The results showed that the pH, conductivity, water-soluble ions, and heavy metals in precipitation in Xi'an in winter were higher than those in other seasons. The main water-soluble ions in precipitation were Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , and NO_3^- , and the sum of these ions accounted for $(88.5\% \pm 2.8)\%$ of the total ion concentration in urban and suburban areas. The main heavy metals were Zn, Fe, and Zn and Mn; their sum accounted for $(54.0\% \pm 3)\%$ and $(47.0\% \pm 8)\%$ of the total metal concentration. The wet deposition fluxes of water-soluble ions in precipitation in urban and suburban areas were $(253.2 \pm 58.4) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ and $(241.9 \pm 61.1) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$, respectively. They showed higher values in winter than those in other seasons. The wet deposition fluxes of heavy metals were $(86.2 \pm 37.5) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ and $(88.1 \pm 37.4) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$, respectively, with little seasonal difference. The source analysis using PMF showed that the water-soluble ions in urban and suburban precipitation mainly came from combustion sources $(57.5\%$ and $32.32\%)$, followed by motor vehicles $(24.4\%$ and $17.2\%)$ and dust sources $(18.1\%$ and $27.0\%)$. The ions in suburban precipitation were also affected by local agriculture (11.1%) . Heavy metals in precipitation in urban and suburban areas mainly came from industrial sources $(51.8\%$ and $46.7\%)$, and the contribution rate of coal and motor vehicle mixed sources in winter was 10.7% and 6.1% higher than that in summer, respectively.

Key words: atmospheric precipitation; water-soluble ion; metal; PMF model; wet deposition flux; sources analysis

近年来,随着我国工业化、农业现代化和城市化的快速发展,矿山的开采和冶炼、化石燃料的燃烧、汽车尾气和垃圾焚烧排放成为了大气中污染物的主要来源^[1]。湿沉降是净化大气污染物最有效的过程,也是连接大气圈、土壤圈和生物圈的重要环节,显著影响气体和气溶胶的浓度^[2]。降水的性质主要受降水中化学组分的影响,降水中有毒的化学组分会引起一系列的环境问题^[3]。降水中酸性离子的过量会形成酸雨,从而对整个生态系统造成损害,甚至干扰生物地球化学循环^[3];其次,重金属具有较强的毒性和生物累积性,降水中的重金属通过食

物链进入生物体内,对人类健康及生态系统有潜在危害^[3-5]。大气降水化学的研究已经成为当下研究的热题,一方面可以反映当地大气的质量状况,作为监测人类活动对大气影响的良好指标;另一方面可以研究大气污染物的区域和远程输送及其对生态系统的影响^[6]。降水的化学组分与排放源、天气条件、化学离子输送和气团轨迹等多种因素有关^[7],雨水

收稿日期: 2022-07-04; 修订日期: 2022-09-01

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA23010302); 国家自然科学基金项目(42173082, 41773141, 41573136)

作者简介: 周东(1998~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气化学, E-mail: 2360927900@qq.com

* 通信作者, E-mail: wangsen@nwnu.edu.cn

在降落过程中会吸收大气中的颗粒物和气体,从而释放其中的水溶性离子和重金属等组分^[8]. 通过研究大气降水中的水溶性离子和重金属的变化,分析不同污染源对大气降水化学组分的相对贡献,有助于了解当地大气降水的污染状况和对生态系统的潜在影响^[6].

西安位于关中平原,是西北地区最大的城市^[2]. 近年来面临严重的空气污染问题^[3],因此研究西安市大气降水化学组分有重要意义. 近年来有一些对西安市大气降水的研究,如 Shen 等^[9]发现 2009 年西安市秋季降水约有 30% 为强酸性降雨; Lu 等^[10]研究发现西安市 2010 年春季降水中的主要离子为 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 这 4 种; 丁铎等^[11]对西安市 2000~2017 年的大气降水化学特征进行研究,结果表明机动车排放既是 SO_4^{2-} 的主要贡献者,又是 NO_3^- 的主要贡献者,对 NH_4^+ 贡献最大的是农业源. 但以上研究都局限于市区,缺乏对市区和郊区不同空间大气降水组分及其来源差异的研究. 本文对西安市市区和郊区降水持续采样 12 个月,通过测定市区和郊区降水的 pH 值、电导率、水溶性离子和重金属,分析各化学组分的空间差异和季节变化特征,并利用正交矩阵(PMF)模型对降水中主要离子和金属的来源进行了解析,以期对西安市大气污染控制和改善当地的空气质量状况提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究区域位于西北地区经济和文化发达的省会城市西安市,其地处温带大陆性季风气候区,冷暖干湿四季分明(春季为 3~5 月,夏季为 6~8 月,秋季为 9~11 月,冬季为 12 月至次年 2 月). 最低气温出现在 1 月,最高气温出现在每年的 7 月,其年平均降水量为 522.4~719.5 mm. 市区与郊区采样点分别设置在西北大学太白校区(东经 108°55'29", 北纬 34°14'56", 市区)和西北大学长安校区(东经 108°52'10", 北纬 34°08'45", 郊区)楼顶,采样高度约为 24 m,两地相距约 13 km. 西北大学太白校区位于西安市碑林区太白北路 229 号,距离市中心约 3 km,采样点周围没有大型的工业区和明显污染源,居民区、车流量是郊区的数倍,将该地设置为市区采样点. 西北大学长安校区位于西安市长安区郭杜镇学府大街 1 号,离城市中心区域较远,采样点周围人为干扰相对较小,所以将其设置为郊区采样点. 样品采集与分析严格按照《大气降水样品的采集与保存》(GB 13580.2-1992)执行.

1.2 采样与测试方法

使用定制的不锈钢漏斗集雨器(304 钢型)采集降雨样品,使用超纯水处理过的玻璃瓶(1L)收集,集雨器下径用橡胶套塞和有机玻璃管连接,为防止降雨样品的二次蒸发,将乒乓球放置在集雨器中,置于玻璃管上端. 每次收集 2 L 降雨样品,采集到的降雨样品迅速带回实验室贮存于冰箱(4℃). 采集降雪样品,为减少干沉降的影响,抛开积雪的上表层,采集约 1~2 kg 降雪样品,用自封袋封装后,放置于 -20℃ 的冰箱内,采集一定量后统一过滤处理. 采集时间为 2019 年 1~12 月,共采集 66 个降水样品,其中市区与郊区降雨样品各 33 个. 降雪样品分析之前,首先用蒸馏水清洗抽滤装置,将冷冻状态的降雪样品放在 1 L 烧杯中,然后将烧杯放置在超声波清洗仪中,超声并加热快速融化,融化后的雪水,用真空抽滤装置(使用微孔滤膜)快速过滤.

pH 值的测定:使用 pH 计(FiveEasy Plus™型,瑞士 Mettler Toledo 公司)测定降水 pH 值(精度:±0.01),每次测量前用超纯水反复清洗,然后用滤纸擦拭干净准备,测量 3 次取其均值.

电导率的测定:使用电导率仪(Seven2 Go™型,瑞士 Mettler Toledo 公司)测定降水电导率[精度:(0.001±0.005) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$],样品测量前用电导率为 1413 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的标准液对仪器进行校正,测量 3 次,取其平均值.

水溶性离子的测定:使用离子色谱仪(Dionex Inc Metrohm 940 型,瑞士 Metrohm 公司)对降水样品中阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)进行检测分析,阴离子测定前用 3.2 mmol·L⁻¹ Na_2CO_3 和 1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO_3 淋洗,淋洗液的流速为 0.7 mL·min⁻¹,工作电导率为 1.24 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; 阳离子测定前用 1.7 mmol·L⁻¹ HNO_3 和 0.7 mmol·L⁻¹ 吡啶二羧酸淋洗,流速为 0.9 mL·min⁻¹,工作电导率为 709.6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 水溶性离子的测定中,使用国家标准中心提供的标准物质进行质量控制,每批次样品分析前至少测定 2 个实验室空白,空白含量低于分析项目方法检出限. 每批样品抽取 10% 作为平行样,其标准偏差都小于 10%,且标准曲线的相关系数大于 0.999. 选取曲线中间浓度点作为质量控制样品,每隔 10 个样品测定 1 次,核查仪器运行的稳定性,并确保测试结果的准确性.

重金属的测定:使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES,美国 HORIBA Jobin Yvon 公司)测定游离态 Zn、Fe、Pb、Sr、Mn、Ni 和 Cd 重金属含量,测定前对降水样品进行过滤和离心(装置均

用去离子水清洗),然后取其上清液加入盐酸溶液酸化,放置于冰箱中冷藏.在测定时,为保证测量的准确性,需先建立元素标准曲线.质量控制使用国家标准中心提供的标准物质进行,分析结果表明所有实验分析的相对标准偏差均小于 10%,数据的精确度和准确度都满足要求.

1.3 湿沉降通量研究方法

水溶性离子的湿沉降通量可由公式(1)得出^[12]:

$$F = \sum_{i=1}^n c \cdot h \quad (1)$$

式中, F 为水溶性离子的月湿沉降通量, $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$; c 为一个月第 i 时刻降水中水溶性离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; h 为降雨量, mm ; n 为一个月中降水的次数.

金属湿沉降通量可由式(2)得出^[13]:

$$W(x) = \sum_{i=1}^n c(x) \cdot h \quad (2)$$

式中, $W(x)$ 为某金属的月湿沉降通量, $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$; $c(x)$ 为一个月中第 i 次降水中某金属元素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; h 为降水量, mm ; n 为一个月中降水的次数.

1.4 污染物来源解析方法

利用 EPAPMF5.0 对降水中水溶性离子和金属来源进行解析. PMF 是一种被称为因子分析的数据分析技术,通常是用来分析未知混合物的组分特性和贡献^[14],被广泛应用于 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、VOCs(挥发性有机物)和地表水等的源解析中,近年来类似的研究也使用这种模型来识别空气污染物的来源^[15]. PMF 模型不需要污染源谱信息,只需要组分浓度数据和不确定度就可进行分析^[16].

PMF 模型的基本方程为^[16]:

$$X = GF + E \quad (3)$$

式中, X 为样品浓度矩阵($n \times m$, n 为采集组分数, m 为化学采集样品数); G 为因子(污染源)贡献矩阵($n \times p$, p 为析出因子数); F 为因子的指纹谱矩阵; E 为残差矩阵($n \times m$).

为了得到最优解析结果,模型定义目标函数 Q ,最终解析得到使这个目标函数 Q 的值最小的 G 矩阵和 F 矩阵:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (E_{ij}/\delta_{ij}) \quad (4)$$

式中, δ_{ij} 为第 j 个样品中第 i 个化学组分的标准偏差或不确定度.

不确定度的确定可根据公式(5)确定^[17]:

$$\text{Unc} = \sqrt{(EF \times \rho)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (5)$$

式中, Unc 为不确定度, EF 为误差函数, ρ 为化学组

分质量浓度, MDL 为方法检出限.

其模型分析步骤主要包括以下 3 步:首先输入样品的浓度数据和误差数据(误差数据根据样品采集的实际情况确定,一般为样品浓度数据的(10%~30%));然后是因子数的确定,因子数可根据导入数据集的背景信息来确定;最后是运行程序,多次运行,通过不同的运行结果切换不同的因子个数,最终选择合适的因子数进行分析.

2 结果与讨论

2.1 西安市大气降水 pH 值和电导率的分布特征

根据我国降水酸性程度的分级标准,将 pH 值小于 5.6 的降水归为酸性降水. 2019 年西安市市区大气降水的 pH 值范围是 5.53~7.49,年平均值为 6.61 ± 0.44 ; 郊区大气降水的 pH 值在 6.22~7.47 之间波动,年平均值为 6.80 ± 0.32 (图 1). 郊区全年降水中的 pH 值波动较小,从 10 月开始,降水 pH 值出现大于 7 的现象,在 12 月达到 1 a 中的最大值,未出现酸性降水. 相比于郊区,市区降水的 pH 值波动更大,在 7 月 17 日出现了酸性降水,但其发生酸雨的频率仅为 3%. 因此,可将西安归为酸雨少发区^[18],推测其原因可能是受到西安市近年来燃煤量减少和减排措施的影响,导致大气中酸性离子大量减少. 据统计,规模以上工业煤炭消费 1 028.14 万 t,比上年减少 122.59 万 t^[19].

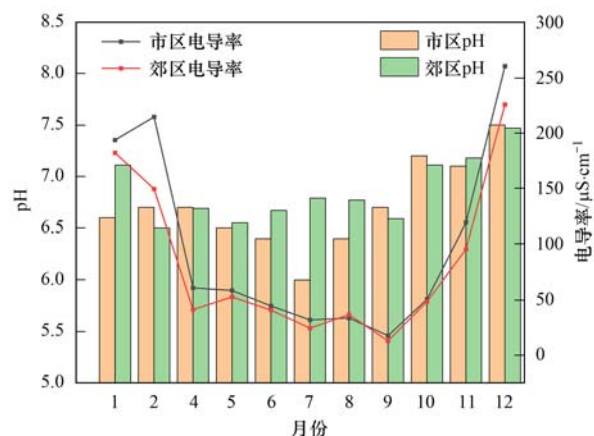


图 1 2019 年西安市大气降水 pH 值和电导率的月变化

Fig. 1 Monthly variation of pH and electrical conductivity of atmospheric precipitation in Xi'an in 2019

西安市市区从 2~7 月降水的 pH 值一直处于下降的状态,7~12 月 pH 值处于上升的趋势. 而郊区,大气降水的 pH 值在 2~9 月处于较为稳定的状态,从 9 月开始,降水的 pH 值开始升高. 两地降水 pH 均值都呈现出秋冬季略高于春夏季的特征,分析其原因可能有以下两点:一方面与西安市弱碱性的壤土有关^[18];西安市秋冬季节风力较强,使得秋冬

季节空气中的扬尘较多,导致秋冬季降水 pH 值高于其它季节;另一方面,西安市的雨季主要集中在夏季,降水对大气中 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 等碱性离子的稀释作用较强,而冬季降水量少,稀释作用不显著,致使冬季降水的 pH 值高于其它季节. 本研究降水 pH 值(6.71)略高于白莉等^[20](pH 5.86)和田晶等^[21](春夏季:pH 5.83~5.85)的研究结果,这可能与近年来西安市空气质量的改善有关.

电导率能直接反映大气中离子浓度大小,是衡量大气污染程度的重要指标之一^[22]. 2019 年西安市市区与郊区大气降水的电导率波动较大(图 1),市区的波动范围为 $5.66 \sim 225.60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值为 $(63.12 \pm 63.94) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;郊区为 $9.46 \sim 260.27 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值是 $(53.85 \pm 54.49) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,其均值明显高于我国降水背景点瓦里关降水的平均电导率($15.9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[23]. 市区和郊区降水的电导率均值在冬季($222.8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $185.7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)较高,在夏季较低($36.6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $33.9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),且冬季市区大气降水的电导率显著高于郊区($P < 0.05$). 白莉等^[20]对西安市大气降水电导率的研究也有相同的季节差异. 冬季电导率高于其它季节可能有以下两种原因:一方面是因为西安市冬季集中供暖,产生了大量的 SO_4^{2-} 等离子,降水中离子总浓度相比于秋季升高了约 60.6% (即 $5175.5 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$);另一方面则是因为冬季降水较少,稀释作用降低.

2.2 西安市大气降水中水溶性离子和湿沉降通量分析

西安市市区和郊区大气降水中水溶性离子的月变化如图 2. 市区降水样品总离子浓度介于 $206.79 \sim 1768.76 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $778.90 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$;郊区降水总离子浓度介于 $149.68 \sim 1905.94 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$,其均值为 $631.02 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. 市区与郊区离子平均浓

度相差不大,但离子浓度的月变化十分显著. 市区阳离子浓度大小为: $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$,阴离子浓度大小为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$;郊区阳离子浓度大小为: $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$,阴离子浓度大小为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$. 西安市市区与郊区降水中主要离子为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,它们的浓度之和分别占市区与郊区总离子浓度的 87.3% 和 89.3%,这与侯思宇等^[2]对西安市降水中离子的研究结果一致. 降水中 Ca^{2+} 占比最大(35.12%),主要来自于建筑工程、街道扬尘和土壤灰尘^[24]; NH_4^+ 主要来源于土壤微生物反应、农业施肥和化工排放等^[25]. 西安市粮食种植面积高达 2731.3 km^2 (409.7 万亩)^[26],据调查全市大田作物氮肥平均施用量 $366.3 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,露地蔬菜氮肥施用量平均为 $327.0 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,大棚蔬菜为 $868.5 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ^[27],因此推测西安市降水中的 NH_4^+ 可能来源于化肥的使用产生大量的 NH_3 与空气中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等酸性离子发生反应,生成大量的 NH_4^+ 使得降水中含有大量的 NH_4^+ ^[28]. SO_4^{2-} 对西安市降水中阴离子贡献最大,这与中国各个城市降水中的离子特征基本一致^[29],中国是一个燃煤型国家,约占商业能源的 64%,因此硫氧化物排放量相对较高^[30],据统计,2019 年西安市全市规模以上工业主要能源消费品种煤炭、电力和天然气合计占能源消费的 95.6%;其中,全市规模以上工业煤炭消费占 73.7%^[26]. NO_3^- 主要来源于汽车尾气的排放,据统计 2019 年全市机动车保有量 359.42 万辆,比上年末增长了 12.3%^[26],这可能是大气降水中 NO_3^- 的主要来源. 从时间尺度上来看,西安市市区与郊区大气降水水溶性离子浓度随时间波动较大. 西安市市区和郊区大气降水的总离子浓度大小均为:冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季,且差异显著($P <$

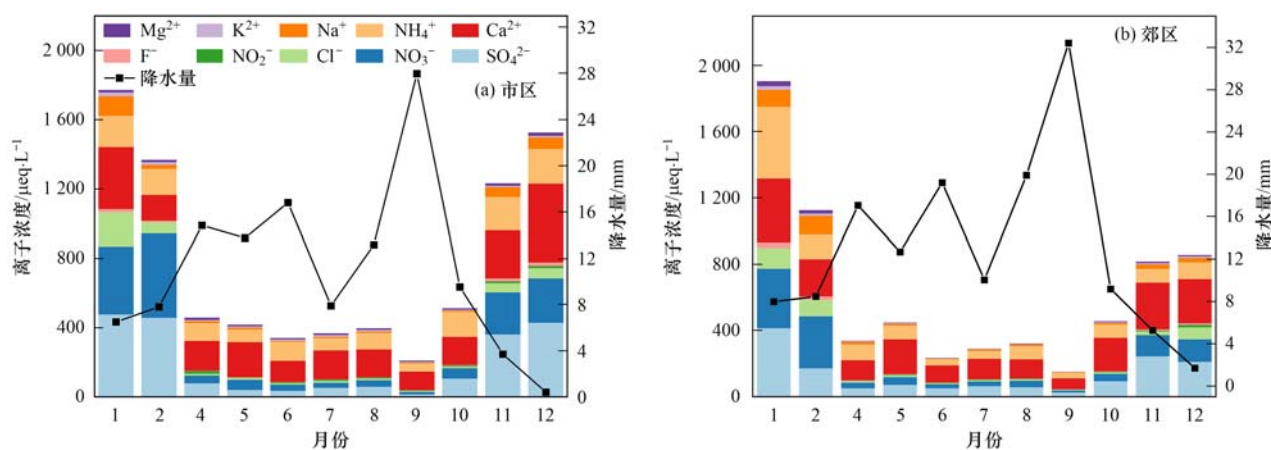


图2 西安市市区和郊区降水中离子的月变化

Fig. 2 Monthly variation in ions in atmospheric precipitation in urban and suburban areas of Xi'an

0.05). 冬季市区降水总离子浓度显著高于郊区, 春季和夏季降水离子浓度普遍较低. Ca^{2+} 和 NH_4^+ 占据主导地位, 其之和分别占市区与郊区离子总浓度的 57.7% 和 62.0%. 西安市市区与郊区冬季降水离子总浓度由于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的升高而大幅度升高, 比秋季升高了 58.2% 和 63.4%. 分析其原因主要有以下两个方面: 一方面, 西安市从 11 月中旬开始供暖, 煤炭燃烧排放大量的 SO_x 和 NO_x 等酸性气体, 导致冬季降水离子总浓度较高; 另一方面, 降水对空气中污染物的稀释作用降低.

2019 年西安市市区水溶性离子的湿沉降通量变化范围为 $18.3 \sim 639.9 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ (图 3), 平均值为 $(253.2 \pm 184.6) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$; 郊区水溶性离子的湿沉降通量变化范围为 $72.3 \sim 649.7 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$, 平均值为 $(241.9 \pm 193.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$. 市区与郊区水溶性离子的湿沉降通量差异性不显著 ($P > 0.05$). 水溶性离子湿沉降通量最大值出现在 2 月, 市区与郊区分别为 639.9 和 $649.7 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$; 12 月是一年

中的最低值, 分别为 18.3 和 $72.3 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$. 这主要是由于冬季降水量较少, 但冬季供暖产生了较多的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等离子, 使得大气中离子浓度较高, 因此湿沉降通量的最大值与最小值都出现在冬季. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 这 4 种离子的湿沉降通量处于较高水平, 这与降水中其离子浓度密切相关. 从季节变化上来看, 西安市市区水溶性离子的湿沉降通量呈现出冬季 $[(1250.9 \pm 282.5) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 秋季 $[(559.6 \pm 50.1) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 春季 $[(502.5 \pm 43.5) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 夏季 $[(472.0 \pm 23.0) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$ 的分布, 郊区水溶性离子的湿沉降通量呈现出冬季 $[(1339.4 \pm 265.0) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 夏季 $[(542.0 \pm 88.9) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 秋季 $[(422.3 \pm 13.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 春季 $[(356.9 \pm 16.6) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$ 的分布, 冬季离子湿沉降通量显著高于其它季节. 由此可见, 离子的湿沉降通量受到降水量和降水中离子浓度的共同影响.

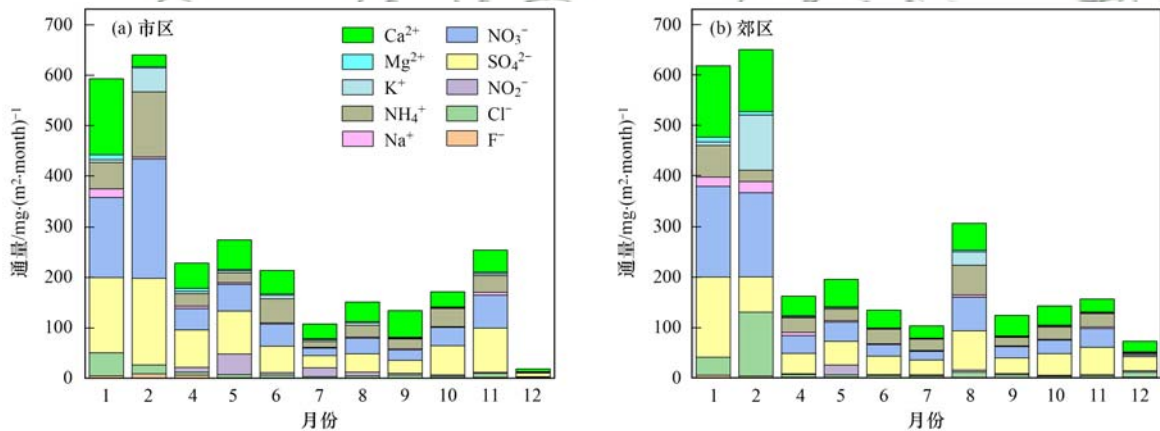


图 3 西安市市区与郊区大气降水离子湿沉降通量

Fig. 3 Wet deposition fluxes of water-soluble ions in atmospheric precipitation in urban and suburban areas of Xi'an

2.3 西安市大气降水离子来源解析

使用 EPA PMF5.0 对 2019 年西安市市区和郊区降水中的 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 、 Cl^- 和 F^- 这 10 种离子的来源进行解析, 将离子的来源归为 4 类因子 (图 4). 市区因子 1 对 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Mg^{2+} 的贡献率较大 (40.2%、45.6% 和 19.8%), Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于土壤和施工扬尘, 而 K^+ 主要存在于生物质燃烧产生的颗粒物^[31], 因此可将因子 1 归为扬尘源, 其对水溶性离子的贡献率为 18.1%. 因子 2 中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的贡献率较大 (64.2% 和 55.1%), NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于燃煤以及工业排放, 因此将因子 2 判定为燃煤源, 其贡献率为 32.2%. 因子 3 以 NO_2^- 为主 (93.5%), NO_2^- 主要来源于汽车尾气的直接排放和汽车尾气在大气中的

转化^[32], 因此将因子 3 归为机动车源, 其贡献率为 24.4%. 因子 4 对 F^- 和 Na^+ 贡献率较大 (60.7% 和 66%), F^- 和 Na^+ 主要来源于生物质的燃烧^[31], 由于西安市地处内陆, 排除海盐因素的干扰, 因此将因子 4 判定为生物质燃烧源, 其贡献率为 25.3%.

郊区因子 1 以 NO_2^- 为主 (86.2%); 机动车尾气是 NO_2^- 的主要来源, 因此将因子 1 归为机动车源, 其对降水离子贡献率为 17.2%. 因子 2 的特征因子是 NH_4^+ (32.3%), 高浓度 NH_4^+ 主要来源于农业生产过程中氮肥的使用、生物质燃烧以及家畜饲养等^[33], 因此将因子 2 归为农业源, 其贡献率为 11.1%. 因子 3 中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的贡献率最大 (41.5%、21.6% 和 35.9%). Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于陆源扬尘等, K^+ 主要存在于土壤扬尘、生物质

和垃圾焚烧的细颗粒物中^[34],因此将因子3归为扬尘源,其贡献率为27.0%。因子4对F⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺和K⁺都有较大贡献(75.4%、43.2%、66.1%、70.4%、74.2%和56.8%)。F⁻和SO₄²⁻是煤燃烧过程中排放的SO_x等前体物形成二次污染物^[35],而K⁺、Na⁺和Cl⁻主要来源于生物质和煤炭的燃烧^[36],因此可将因子4归为燃烧源,其

贡献率为44.7%。由上可知,煤、汽油和生物质等燃烧是西安市降水水溶性离子的主要来源。丁钺等^[11]对西安市降水水溶性离子的来源也有相同的结论。市区和郊区降水中的离子由于冬季集中供暖的原因,冬季受到燃煤的影响较为显著,其冬季贡献率分别为50.1%和49.8%;夏季燃煤对降水中离子的贡献率最低,分别为38.1%和35.5%。

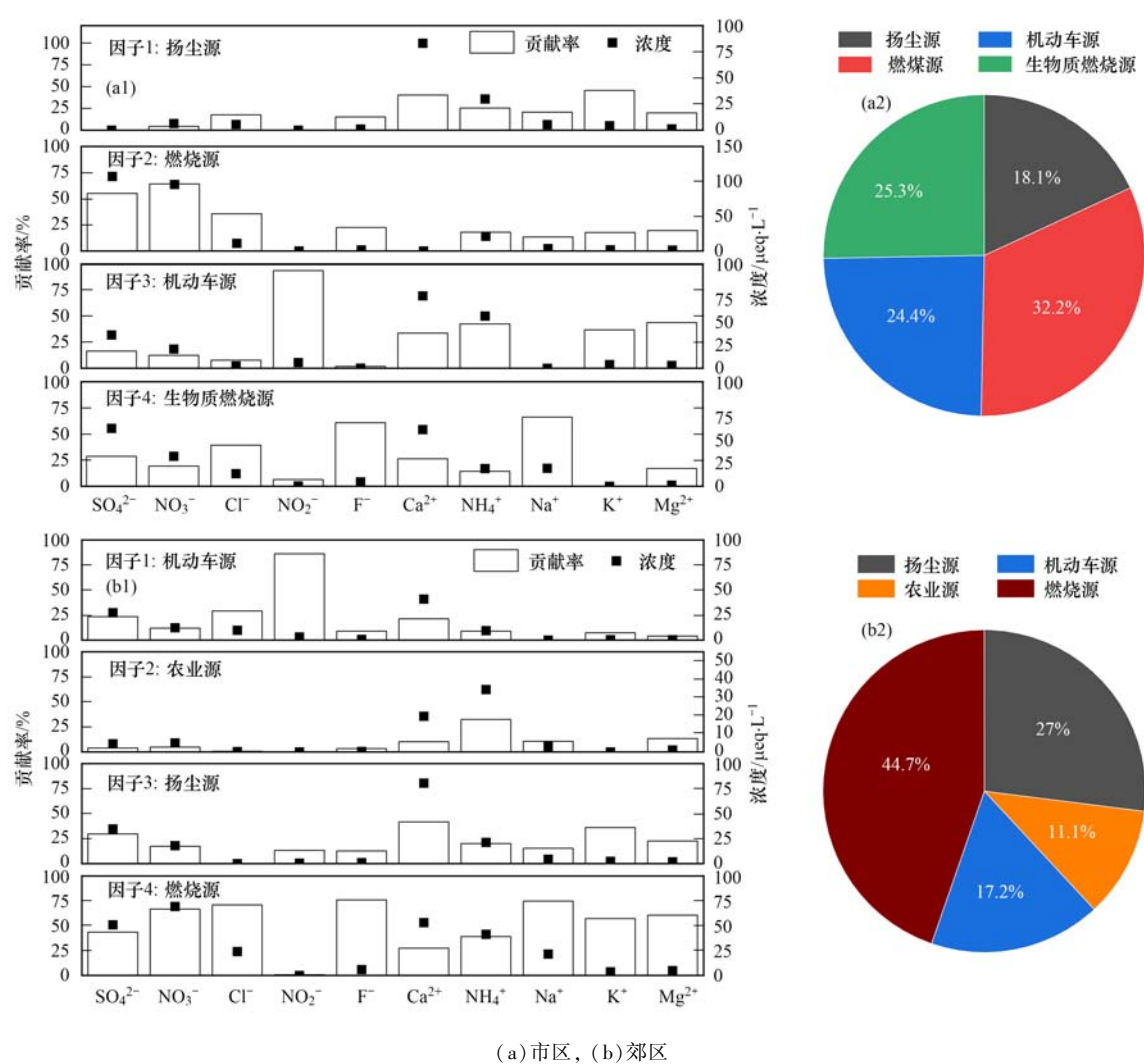


图4 西安市市区和郊区水溶性离子来源解析和因子贡献率

Fig. 4 Source analysis and factor contribution rate of water-soluble ions in urban and suburban areas of Xi'an

2.4 西安市大气降水中重金属和湿沉降通量分析

2019年西安市市区和郊区大气降水中重金属浓度变化如图5所示。市区重金属总浓度介于5.66~26.83 mg·L⁻¹之间,均值为10.68 mg·L⁻¹;郊区重金属总浓度介于4.31~23.00 mg·L⁻¹之间,均值为8.81 mg·L⁻¹,郊区略低于市区。市区以Zn和Fe为主,分别占36.8%和16.5%;郊区Zn和Mn占据主导地位(33.0%和19.0%);Cd和Ni浓度极低,仅占总金属浓度的2%。Zn主要来源机动车使用的润滑剂和汽车轮胎硬度添加剂^[17],垃圾焚烧也是

Zn的重要来源之一^[17]。汽车尾气中含有重金属Pb、Cd和Ni,推测降水中的重金属Pb、Cd和Ni可能来源于汽车尾气的排放,市区的车流量明显大于郊区车流量,因此降水中重金属浓度呈现市区高于郊区的空间分布。Mn和Sr主要来源于金属冶炼和镀金工厂废料的排放^[35],地壳源是重金属Mn和Fe的主要来源^[37]。西安市市区和郊区大气降水中重金属都呈现出冬季高于其它季节的趋势,造成这种现象主要有以下两方面原因:一是冬季降水对大气中污染物的稀释作用变弱,二是冬季排放量较大。

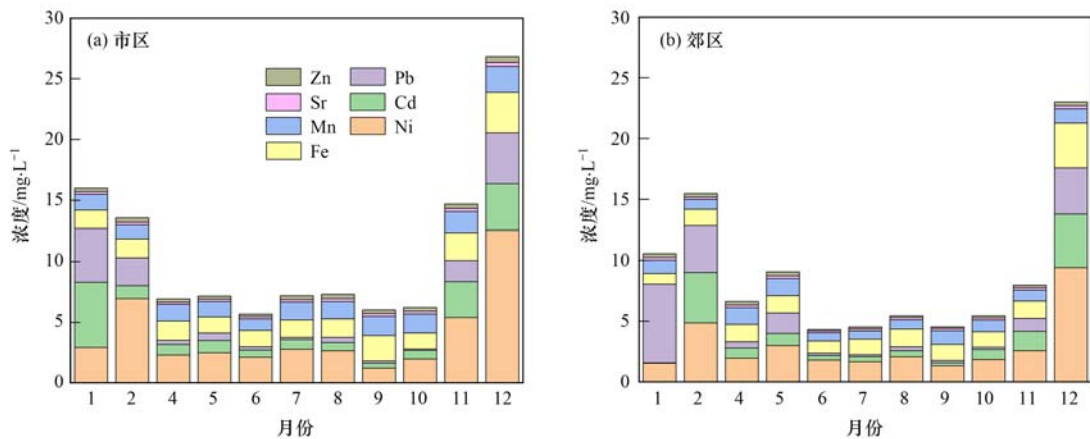


图5 西安市市区与郊区大气降水中重金属月变化

Fig. 5 Monthly variation in heavy metals in atmospheric precipitation in urban and suburban areas of Xi'an

西安市市区大气降水中重金属湿沉降通量范围为 $10.7 \sim 165.4 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ (图6), 年均值为 $(86.2 \pm 37.5) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$; 郊区重金属湿沉降通量范围为 $39.1 \sim 145.6 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$, 年均值为 $(88.1 \pm 37.4) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$. 市区与郊区降水中重金属 Zn 和 Fe 的湿沉降通量都明显高于其它重金属湿沉降通量. 市区与郊区大气降水中重金属湿沉降通量的最大值均出现在9月, 分别为 $165.4 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ 和 $145.6 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$; 12月为最低值, 分别为 $10.7 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$ 和 $39.1 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}$. 从季

节分布来看, 市区降水中重金属湿沉降通量呈现出秋季 $[(282.5 \pm 50.4) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 夏季 $[(245.5 \pm 17.0) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 冬季 $[(220.3 \pm 44.3) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}] >$ 春季 $[(199.4 \pm 2.6) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$ 的趋势; 而在郊区, 冬季 $[(255.1 \pm 37.7) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$ 和夏季重金属湿沉降通量 $[(253.7 \pm 30.1) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$ 高于秋季 $[(234.6 \pm 47.8) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$ 和春季 $[(225.7 \pm 1.7) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{month})^{-1}]$. 重金属湿沉降通量的这些变化受浓度和降水量的双重因素影响.

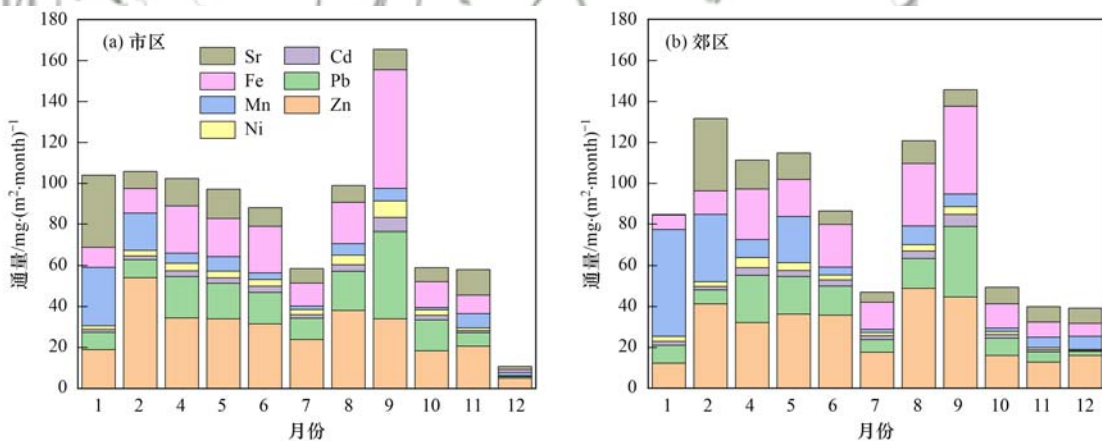


图6 西安市市区与郊区大气降水中金属的湿沉降通量

Fig. 6 Wet deposition fluxes of heavy metals in air and atmospheric precipitation in urban and suburban areas of Xi'an

2.5 西安市大气降水中重金属的来源解析

市区因子1对Mn的贡献率较大(70.4%) (图7), 其次是Fe(20.8%); Fe和Mn主要来自地壳, 因此将因子1归为扬尘源, 其贡献率为27.9%. 因子2对重金属Pb、Cd和Ni有较大的贡献率(分别为51.7%、52.1%和48.6%); 一方面机动车尾气会排放Pb、Cd和Ni等重金属^[17], 另一方面燃煤也会释放Pb、Cd等重金属^[37], 因此推断因子2为机动车源和燃煤源的混合源, 其贡献

率为20.3%. 因子3对Zn和Sr贡献率较大(74.4%和68.7%), Zn和Sr一般来源于工业废弃金属以及金属加工^[37], 因此将因子3归为工业源, 其贡献率为51.8%.

郊区和市区大气降水中重金属的来源较为相似(图7). 因子1对重金属Zn和Sr的贡献率(63.0%和95.2%)最大, Sr和Zn可能来源于矿物开采以及金属加工等工业排放^[37], 因此将因子1归为工业源, 其贡献率为46.7%. 因子2对重金属Mn的贡献

率最大(80.0%), Mn 主要来自地壳^[38], 因此将因子 2 归为扬尘源, 其贡献率为 20.6%. 因子 3 对重金属 Fe、Pb、Cd 和 Ni 都有一定程度的贡献率(57.2%、66.4%、64.2%和 52.1%), 因此推测因子 3 为机动车和燃煤的混合源, 其贡献率为 32.7%. 西安市市

区和郊区大气降水中的重金属主要来源工业, 工业源的季节性变化较小. 受冬季集中供暖的影响, 燃煤和机动车混合源在冬季对降水中重金属的贡献率最大, 分别为 39.3% 和 32.3%; 其贡献在夏季较小, 分别为 28.6% 和 26.2%.

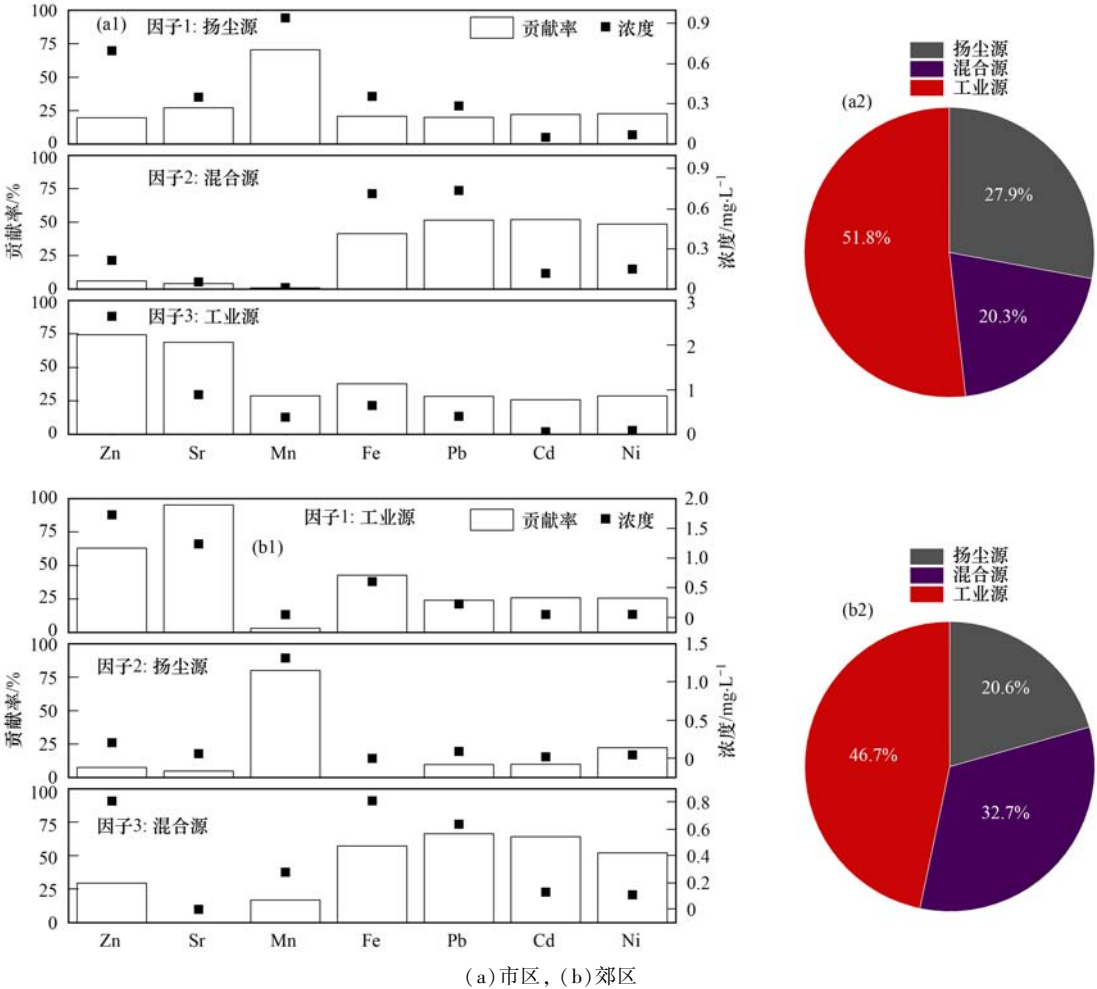


图 7 西安市市区与郊区重金属来源解析及因子贡献率

Fig. 7 Source analysis and factor contributions of heavy metals in the urban area and suburban areas in Xi'an

3 结论

(1)2019 年西安市市区与郊区降水的 pH 值、电导率、重金属浓度、离子总浓度和其湿沉降通量都呈现冬季高于其他季节的特征, 这主要跟冬季集中供暖和较弱的降水稀释作用有关.

(2)2019 年西安市市区和郊区大气降水中的主要离子均为 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- . 市区和郊区降水中水溶性离子主要来自各种燃烧源, 但市区燃烧源的贡献比郊区高约 12.8%. 市区和郊区降水中的离子由于冬季集中供暖的原因, 冬季受到燃煤的影响更为显著, 比夏季高了 12% 和 14.3%.

(3)2019 年西安市市区和郊区大气降水中重金属主要来自工业源. 受冬季集中供暖的影响, 燃煤和机动车混合源在冬季对降水中重金属的贡献率分别

可达 39.3% 和 32.3%, 比夏季高了 10.7% 和 6.1%.

参考文献:

[1] Ye L M M, Huang M J, Zhong B Q, *et al.* Wet and dry deposition fluxes of heavy metals in Pearl River Delta Region (China): characteristics, ecological risk assessment, and source apportionment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **70**: 106-123.

[2] 侯思宇, 邱晨晨, 丁铖, 等. 西安市降水化学组成及来源解析[J]. *环境化学*, 2020, **39**(9): 2384-2394.

Hou S Y, Qiu C C, Ding C, *et al.* Analysis on chemical composition of precipitation and its source apportionment in Xi'an City[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(9): 2384-2394.

[3] Wang L Q, Shen Z X, Lu D, *et al.* Water-soluble components in rainwater over Xi'an in northwest China: source apportionment and pollution controls effectiveness evaluation[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, **10**(2): 395-403.

[4] Hontoria C, Saa A, Almorox J, *et al.* The chemical composition of precipitation in Madrid[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, **146**(1-4): 35-54.

- [5] Agnan Y, Séjalon-Delmas N, Probst A. Comparing early twentieth century and present-day atmospheric pollution in SW France: a story of lichens[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **172**: 139-148.
- [6] Tripathee L, Kang S C, Huang J, *et al.* Ionic composition of wet precipitation over the southern slope of central Himalayas, Nepal[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21** (4): 2677-2687.
- [7] Wang B N, Luo X C, Liu D Y, *et al.* The effect of construction dust and agricultural fertilization on the precipitation chemical composition during summer in the Yangtze River Delta area, China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, **12**(7), doi: 10.1016/J. APR. 2021. 101121.
- [8] Connan O, Maro D, Hébert D, *et al.* Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **67**: 394-403.
- [9] Shen Z X, Zhang L M, Cao J J, *et al.* Chemical composition, sources, and deposition fluxes of water-soluble inorganic ions obtained from precipitation chemistry measurements collected at an urban site in northwest China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(11): 3000-3008.
- [10] Lu W X, Li L Y, Li N, *et al.* Chemical characteristics of spring rainwater of Xi'an city, NW China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(28): 5058-5063.
- [11] 丁铨, 于兴娜, 侯思宇. 西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 647-655.
Ding C, Yu X N, Hou S Y. Pollution and deposition characteristics of precipitation and its source apportionment in Xi'an City [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 647-655.
- [12] 王开扬. 太原市干湿沉降中水溶性离子特征研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2016.
Wang K Y. Characteristics of water-soluble ions in dry and wet deposition in Taiyuan [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2016.
- [13] 徐宏林, 李定远, 杨军, 等. 湖北省云梦县重金属元素大气干湿沉降通量初探[J]. *资源环境与工程*, 2015, **29**(6): 816-821.
Xu H L, Li D Y, Yang J, *et al.* Preliminary study on flux of atmospheric dry and wet deposition of heavy metal elements in Yunmeng County, Hubei Province[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2015, **29**(6): 816-821.
- [14] Reff A, Eberly S I, Bhavé P V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, **57**(2): 146-154.
- [15] 孙启斌. 南昌市大气降水化学污染特征及来源解析[D]. 南昌: 东华理工大学, 2018.
Sun Q B. Chemical pollution characterization and source apportionment of atmospheric precipitation in Nanchang [D]. Nanchang: East China University of Technology, 2018.
- [16] 缪青, 杨倩, 吴也正, 等. COVID-19 管控期间苏州市 PM_{2.5} 中金属元素浓度变化及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43** (6): 2851-2857.
Miao Q, Yang Q, Wu Y Z, *et al.* Concentration variation and source analysis of metal elements in PM_{2.5} during COVID-19 control in Suzhou[J]. *Environmental Science*, 2022, **43** (6): 2851-2857.
- [17] 孔令冬, 祁建华, 张旭. 青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5387-5398.
- Kong L D, Qi J H, Zhang X. Concentration, solubility, and sources of metal elements in atmospheric precipitation in Qingdao [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5387-5398.
- [18] 宋雪娟, 朱健, 王慧琴, 等. 西安市大气降水化学组成特征分析[A]. 见: 2013 中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷)[C]. 昆明: 中国环境科学学会, 2013.
Song X J, Zhu J, Wang H Q, *et al.* Analysis of chemical composition of precipitation in Xi'an [A]. *Proceedings of the Annual Conference of Chinese Society for Environmental Sciences* [C]. Kunming: Chinese Society of Environmental Sciences, 2013.
- [19] 西安市统计局, 西安市统计局调查中心. 统计年鉴 2019 ~ 2020 [EB/OL]. <https://www.tjj.xa.gov.cn/2022-07-04>.
- [20] 白莉, 王中良. 西安地区大气降水化学组成特征与物源分析[J]. *地球与环境*, 2008, **36**(4): 289-297.
Bai L, Wang Z L. Chemical composition and potential sources of major ions in precipitation in the Xi'an District, Shaan'xi Province [J]. *Earth and Environment*, 2008, **36**(4): 289-297.
- [21] 田晶, 沈振兴, 张琨, 等. 西安市春夏季大气降水的化学组成和来源分析[J]. *西安交通大学学报*, 2011, **45**(5): 108-113.
Tian J, Shen Z X, Zhang K, *et al.* Chemical composition and potential sources of water-soluble compounds in atmospheric precipitation in Xi'an in spring and summer[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2011, **45**(5): 108-113.
- [22] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(8): 747-755.
- [23] 张占峰, 王红磊, 德力格尔, 等. 瓦里关大气降水的化学特征[J]. *大气科学学报*, 2014, **37**(4): 502-508.
Zhang Z F, Wang H L, Deli G, *et al.* Chemistry characteristics of atmospheric precipitation in Waliguan [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2014, **37**(4): 502-508.
- [24] 邓燕青, 刘建新, 张迪, 等. 2018 年江西省大气降水离子特征分析[J]. *水文*, 2021, **41**(1): 79-84, 108.
Deng Y Q, Liu J X, Zhang D, *et al.* Analysis of atmospheric precipitation ion characteristics in Jiangxi Province in 2018 [J]. *Journal of China Hydrology*, 2021, **41**(1): 79-84, 108.
- [25] Wang L Q, Shen Z X, Lu D, *et al.* Water-soluble ions and oxygen isotope in precipitation over a site in northeastern Tibetan Plateau, China[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2019, **76** (3): 229-243.
- [26] 西安市统计局, 国家统计局西安调查队. 西安统计年鉴 2019 [M]. 西安: 中国统计出版社, 2019.
- [27] 于世锋, 彭固凯, 汪庆华. 西安市农田土壤环境污染调查报告[J]. *黑龙江农业科学*, 2020, (7): 64-68.
Yu S F, Peng Y K, Wang Q H. Investigation report on soil environmental pollution of farmland in Xi'an city [J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2020, (7): 64-68.
- [28] 郭晓方, 崔阳, 王开扬, 等. 近 3 年太原市夏季降水的化学特征研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 388-395.
Guo X F, Cui Y, Wang K Y, *et al.* Chemical characteristics of 3-year atmospheric precipitation in Summer, Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 388-395.
- [29] 王燕. 中国东南部典型城市降水化学特征和硝酸盐源解析[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
Wang Y. The chemical characteristics and nitrate sources analysis of precipitation in typical cities in southeast China [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [30] Tang X, Jin Y, McLellan B C, *et al.* China's coal consumption declining-Impermanent or permanent? [J]. *Resources*,

- Conservation and Recycling, 2018, **129**: 307-313.
- [31] 侯思宇. 我国典型地区大气降水化学特征及来源解析[D]. 南京:南京信息工程大学, 2021.
- [32] 安俊岭, 李颖, 汤宇佳, 等. HONO 来源及其对空气质量影响研究进展[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 273-281.
- An J L, Li Y, Tang Y J, *et al.* Advances in HONO sources, HONO simulations, and the impacts of the HONO sources on regional or global air quality[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 273-281.
- [33] Tao Y, Yuan Y, Cui Y J, *et al.* Comparative analysis of the chemical characteristics and sources of fine atmospheric particulate matter ($PM_{2.5}$) at two sites in Changzhou, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2021, **12**(8): 101-124.
- [34] 李苗, 饶永才, 蒋园园, 等. 2020 年徐州市大气降水化学特征及来源分析[J]. 环境科技, 2021, **34**(3): 64-68.
- Li M, Rao Y C, Jiang Y Y, *et al.* Chemical properties and source analysis of atmospheric precipitation in Xuzhou City, 2020 [J] Environmental Science and Technology, 2021, **34**(3): 64-68.
- [35] 叶艾玲, 程明超, 张璐, 等. 太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3075-3081.
- Ye A L, Cheng M C, Zhang L, *et al.* Characteristics and sources of dissolved heavy metals in summer precipitation of Taiyuan City, China[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3075-3081.
- [36] 张清华, 黎永珊, 于爽, 等. 桂林市大气降水的化学组成特征及来源分析[J]. 环境化学, 2020, **39**(1): 229-239.
- Zhang Q H, Li Y S, Yu S, *et al.* Characteristics and source analysis of chemical composition of atmospheric precipitation in Guilin City, Southwest China [J]. Environmental Chemistry, 2020, **39**(1): 229-239.
- [37] 叶艾玲. 太原市大气降水中重金属污染特征研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2018.
- Ye A L. Pollution characteristics of heavy metals in atmospheric precipitation in Taiyuan [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2018.
- [38] 王琴, 张大伟, 刘保献, 等. 基于 PMF 模型的北京市 $PM_{2.5}$ 来源的时空分布特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(10): 2917-2924.
- Wang Q, Zhang D W, Liu B X, *et al.* Spatial and temporal variations of ambient $PM_{2.5}$ source contributions using positive matrix factorization[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(10): 2917-2924.



CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ - _{8h} Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wenze, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Xue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non-Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)