

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 PM _{2.5} 中 OC、EC 污染特征	康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)
南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用	于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)
常州夏冬季 PM _{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析	刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)
天津市春季道路降尘 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 中的元素特征	王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)
北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价	张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许晓鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)
山西省武乡县城大气 PM _{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析	郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)
隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征	李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)
河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征	王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)
城市道路行道树池裸地扬尘排放特征	李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)
DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响	楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)
南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律	黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)
广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险	樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)
西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源	张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)
太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程	李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)
海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价	曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)
天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响	许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)
太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析	查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)
春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性	李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)
不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素	周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)
水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)
深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替	商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 刘珍芳, 刘彤彤 (1141)
太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素	薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)
分层型水源水库沉积物需氧量特性	苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)
污水氮浓度和 NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)
水体氮磷营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响	周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)
化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除	菅之奥, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)
铜铁氧体法处理模拟染料废水	韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)
草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验	苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚炯 (1202)
生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性	邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)
铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性	郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)
PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能	刘泽琨, 周少奇, 马福臻 (1233)
二氧化钛对地下水砷的吸附及再生回用	马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)
一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制	李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)
中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征	闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)
硝化耦合 CANON 的铁锰氮生物净化工艺启动与运行	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)
纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)
DO/NH ₄ ⁺ -N 实现短程硝化过程中生物膜特性	赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)
AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响	成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)
有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响	李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)
中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性	周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)
硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响	吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)
磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响	宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)
好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分	杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)
环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响	戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)
CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析	邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)
磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响	王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)
甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征	薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)
城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律	徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月 (1365)
氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落	严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)
近 30 年干草耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素	江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 卞荣禧 (1386)
中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性	王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)
滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系	解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)
青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价	周雯雯, 李军, 胡健, 李兆洲 (1413)
基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤金属源解析	卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)
铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用	费群, 阎秀兰, 李永华 (1430)
我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征	王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)
《环境科学》征订启事 (979) 《环境科学》征稿简则 (996) 信息 (1022, 1064, 1293)	

山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析

郭翌霞^{1,2}, 耿红^{1*}, 张晋宏³, 周欢¹, 彭妍², 翟帅营², 李金磊², 陈雨杉²

(1. 山西大学环境科学研究所, 太原 030006; 2. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 3. 山西省武乡县环境保护局, 武乡 046300)

摘要: 为了解山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 污染特征及 $PM_{2.5}$ 中痕量重金属的生态和健康风险, 在分析县城环境空气质量状况的基础上, 分别于秋季 (2014-10-22 ~ 2014-11-19) 和冬季 (2015-01-12 ~ 2015-02-13) 在武乡县环境保护局楼顶用中流量采样器采集大气 $PM_{2.5}$ 样品, 每天换膜一次, 利用称重法计算 $PM_{2.5}$ 浓度, 运用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定样品中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 7 种元素含量, 运用地累积指数法、生态风险指数法、相关性分析和主成分分析、美国环保署暴露模型等表征痕量重金属的污染程度、来源、潜在的生态和健康风险等。结果表明, 冬季大气 $PM_{2.5}$ 浓度是秋季的 3 倍左右, 有 65% 的天数超过国家环境空气质量二级标准 (GB 3095-2012); $PM_{2.5}$ 中痕量重金属来源主要包括燃煤和交通等人为源, 贡献率分别为 58.38% 和 18.73%, 所测重金属浓度顺序为 $Cu > Zn > Pb > Cr > As > Ni > Cd$, 其中 Cd、Cu 的生态风险指数、Cr 的非致癌和致癌暴露风险大于其它金属。冬季燃煤增加和大气扩散条件差是武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 浓度超标以及造成痕量重金属生态和健康风险增大的主要原因。

关键词: 武乡县城; 大气 $PM_{2.5}$; 痕量重金属; 生态风险; 健康风险

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1004-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706011

Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric $PM_{2.5}$ Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province

GUO Zhao-xia^{1,2}, GENG Hong^{1*}, ZHANG Jin-hong³, ZHOU Huan¹, PENG Yan², ZHAI Shuai-ying², LI Jin-lei², CHEN Yu-shan²

(1. Institute of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. College of Environmental & Resource Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 3. Environmental Protection Agency of Wuxiang County, Shanxi Province, Wuxiang 046300, China)

Abstract: The pollution of atmospheric $PM_{2.5}$ and ambient air quality were investigated in Wuxiang Town, Shanxi Province, China, and the ecological and health risks of the trace heavy metals in $PM_{2.5}$ were analyzed. The $PM_{2.5}$ samples were collected every day using a medium-volume $PM_{2.5}$ sampler in autumn (from Oct. 22 to Nov. 19, 2014) and in winter (from Jan. 12 to Feb. 13, 2015) on the roof of a building at the Wuxiang Environmental Protection Agency (EPA). The mass concentrations of $PM_{2.5}$ were determined gravimetrically, and the contents of seven trace heavy metals (i. e., As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) in $PM_{2.5}$ were obtained using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The pollution extent, sources, and potential ecological and health risks of the trace heavy metals in $PM_{2.5}$ were identified and assessed using the geo-accumulation index, ecological risk index, a correlation and principle component analysis, and the exposure risk models of US EPA. Results showed that the average concentration of $PM_{2.5}$ in winter, approximately three times higher than that in autumn, exceeded the national secondary standard of ambient air quality (GB 3095-2012) on 65% of the sampling days. The heavy metals in $PM_{2.5}$ mainly originated from anthropogenic activities, with contributions of 58.38% and 18.73% from coal combustion and vehicular emission, respectively. In general, the levels of the heavy metals in $PM_{2.5}$ followed the order of $Cu > Zn > Pb > Cr > As > Ni > Cd$, with higher ecological risks from Cd and Cu and higher non-carcinogenic and carcinogenic risks from Cr compared with other metals. It is suggested that greater coal combustion in winter under the adverse geographical conditions for air diffusion in Wuxiang Town were responsible for the increased atmospheric $PM_{2.5}$ concentration and their ecological and health risks in heavy metals.

Key words: Wuxiang Town; atmospheric $PM_{2.5}$; trace heavy metals; ecological risk; health risk

大气 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu m$ 的颗粒物) 是灰霾的重要组成部分, 能够吸附大量的有毒有害元素^[1,2], 特别是其中的痕量重金属 (如 Cr、Cd、Ni、Cu、Pb、Mn、Zn、Hg、Sb、Se、Sr、Co、V、

收稿日期: 2017-06-02; 修订日期: 2017-09-05

基金项目: 山西省自然科学基金项目 (201601D102055); 山西大学第十五期本科生科研训练项目

作者简介: 郭翌霞 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气细颗粒物化学成分分析, E-mail: gzx1893502@163.com

* 通信作者, E-mail: genghong@sxu.edu.cn

Mo 等, As 虽是类金属, 但由于它的化学特性和环境行为与重金属类似, 也把它列入其中) 难降解且易富集, 既可随 PM_{2.5} 进入人体, 引发细胞炎症反应和基因变异, 对人体健康构成威胁^[3~5]; 又可在环境中迁移和转化, 残留于植物表面、水体和土壤中, 对植物生长和生态环境造成危害^[6]. PM_{2.5} 中的这些痕量重金属多数由人类活动产生, 随不同地域和不同活动方式而呈现不同的累积效应和健康风险^[5], 灰霾天气的频繁发生更是加剧了它们的污染, 研究大气 PM_{2.5} 中痕量重金属的污染特征并评价其健康和生态风险对于保护人体健康、维持良好的环境质量具有重要意义^[1,3].

有关大中城市大气 PM_{2.5} 中痕量重金属的研究已开展多年, 在其来源、成分特点、潜在的生态和健康风险方面取得了很多成果^[7~12]. Chen 等^[10] 发现煤炭燃烧、工业源和机动车排放对天津市大气 PM_{2.5} 中重金属污染贡献较大, Cd 超出《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 二级标准值的 1.3 倍, 所有重金属的致癌风险在可接受的范围之内. 王燕等^[11] 发现山西省晋城市扬尘受人类活动影响较大, Pb、As、Cr、Ni、V、Zn、Cu 显著富集, 其中 Pb 的富集程度最高. 李友平等^[12] 发现成都市冬季大气 PM_{2.5} 中重金属浓度高于夏季, 其中 As 严重超标, Cd 和 Pb 也有超标现象, As、Cr 对人体有致癌风险. Zhai 等^[13] 发现长沙市大气 PM_{2.5} 中 Cu、Zn、Cd、Pb 的生态风险较高, 可能与长沙周边金属冶炼厂分布较多有关. 李丽娟等^[1] 的研究表明: 太原市采暖季大气 PM_{2.5} 中 Mn、Cu、Zn、As、Pb、Cr、Ni、Co、Cd、Hg 的潜在生态风险表现为极强, 并存在非致癌风险. 然而, 对于非大中城市, 尤其是偏僻地区或经济欠发达的县城而言, 大气 PM_{2.5} 中痕量重金属的污染特征及其对生态环境和人体健康影响方面的研究还比较少. 在目前大气污染日益严重和普遍的形势下, 小城市或县城的大气 PM_{2.5} 也应和大城市一样受到关注, 甚至应该放到更突出的位置, 因为这些地区人为影响因素少、污染源易识别, 有利于区分大气 PM_{2.5} 的成分来源及对环境和健康的影响.

武乡县是太行山西麓、山西省长治市北端的一个红色旅游县. 县城面积约 16.10 km², 人口 3.5 万左右, 工业很少, 以农业和旅游业为主, 著名旅游景点包括八路军文化园、八路军太行纪念馆等. 县城内交通主干道有 4 条、例行环境空气质量监测点有 2 个. 该县环境保护局于 2015 年 1 月 1 日起正式将大气 PM_{2.5} 纳入常规环境空气质量监测范围,

同 PM₁₀、CO、O₃、SO₂、NO₂ 等常规污染物一起反映县城的环境空气质量. 目前为止, 尚未发现有关武乡县城大气 PM_{2.5} 中痕量重金属的研究报道. 本实验以武乡县城为研究地点, 在县城中心地带(紧邻交通主干道和商业、居民区)采集大气 PM_{2.5} 样品, 在测定大气 PM_{2.5} 质量浓度的基础上, 分析 PM_{2.5} 中痕量重金属 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的含量和来源, 并进行生态风险和健康风险评估, 以期更好地掌握县城大气 PM_{2.5} 的污染程度及其中痕量重金属的污染水平, 为武乡大气 PM_{2.5} 重金属污染防治提供参考, 也为改善县城环境空气质量、提升红色旅游城市形象做贡献. 选择 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 这 7 种重金属进行测量分析主要基于以下考虑.

(1) 它们均可以通过人为排放产生, 是常见的种类, 它们的浓度水平基本可以反映一个地区重金属的污染程度^[14, 15].

(2) 它们排放量大, 受重视程度高. 相比其它痕量重金属, 它们在大气颗粒物中占比较多, 浓度较大, 华北地区主要城市中它们的平均质量浓度从大到小依次为: Zn (1 291 ± 1 249) ng·m⁻³, Pb (419 ± 523) ng·m⁻³, Cr (138 ± 140) ng·m⁻³, Cu (107 ± 83) ng·m⁻³, As (60 ± 74) ng·m⁻³, Cd (12 ± 20) ng·m⁻³, Ni (6 ± 6) ng·m⁻³ (西安市), 是一些发达国家城市平均浓度的 2~40 倍^[8, 9].

(3) 大气污染(如灰霾)已导致偏远地区本可以作为背景值的土壤耕作层受到污染, 通过大气沉降, 土壤中重金属含量在不断增加, 它们是近年来增加较多的重金属, Zn、Pb、Cr、Cu、As、Cd 是近年来增加较多的重金属, 它们的增加量依次为 1.62 ~ 50.94、0.92 ~ 14.44、1.67 ~ 27.79、1.19 ~ 6.84、0.12 ~ 30.97、0.005 ~ 0.75 mg·kg⁻¹^[8], 这些痕量重金属在小城市或县城周围引起的地累积指数增大以及生态风险增加值得进一步关注.

(4) 由于仪器条件的限制, 一些痕量重金属元素要么是难以测量, 如 Hg 元素需用专业的测汞仪或原子荧光光度计^[16]; 要么是含量太低或者生物有效性太差, 对本课题研究意义不大.

1 材料与方法

1.1 武乡县城大气质量及 PM_{2.5} 浓度数据收集和污染评价

从武乡县环境监测站获得武乡县城 2012-01-01 ~ 2015-02-14 的空气污染指数(API)、空气质量指

数(AQI)和大气 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度数据并进行评价。各大城市的数据显示: $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 之间的比例通常在 0.5~0.9 之间,随地域不同略有差别,因而可根据 PM_{10} 的数据粗略估算 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度。通过统计武乡县采样期间大气 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度及二者比值可知, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 介于 0.7~0.8 之间,平均比值约为 0.75,故本次 2015 年之前的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度由 PM_{10} 浓度的 75% 估算得到。

采用单因子污染指数法评价县城大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染状况,计算公式为:

$$I = c/c_0 \quad (1)$$

式中, I 为 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染指数, $I > 1.0$ 表示超标; $I \leq 1.0$ 表示达标; c 为 $\text{PM}_{2.5}$ 实测浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); c_0 为 $\text{PM}_{2.5}$ 的评价标准($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),采用 GB 3095-2012 中

的二级标准值: $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

1.2 大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品采集及浓度分析

采样点设在武乡县环境保护局楼顶,距地面约 15 m,该处位于交通主干道旁,紧邻太行街,周围有商业和居民区(图 1)。采样时段为 2014-10-22~2014-11-19 和 2015-01-12~2015-02-13。使用武汉天虹 TH150 中流量大气 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器(流量 $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)进行采样,采样膜为直径 90 mm 的石英纤维滤膜(美国 Whatman),每天采 23 h。在采集样品的同时记录温湿度等气象数据和 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 和 CO 常规大气污染物浓度数据。利用滤膜称重法计算每日大气 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度,采好的样品对折后用铝箔纸包好,置于塑封袋中低温保存(-20°C)。

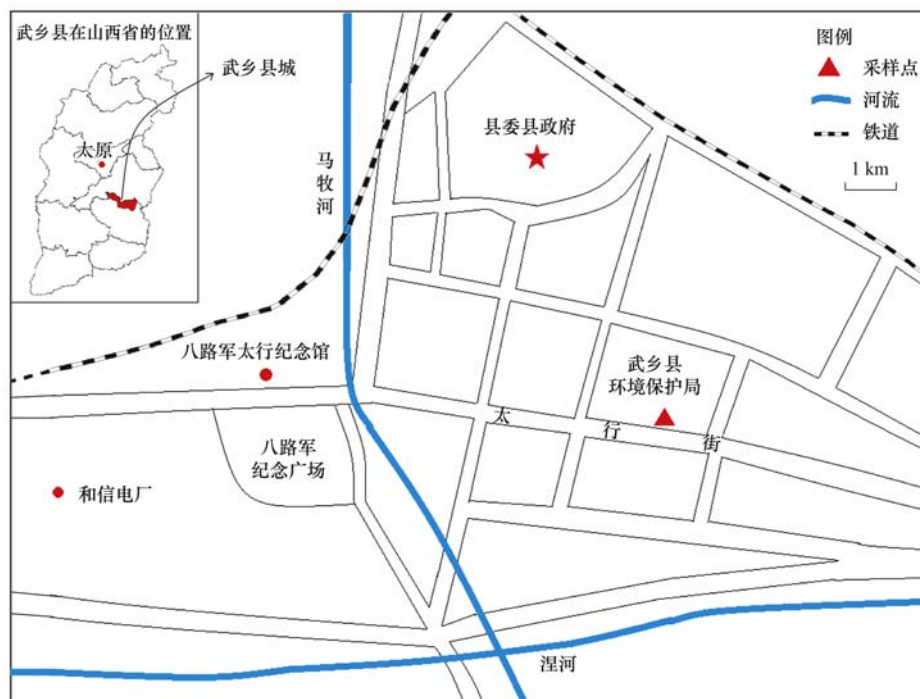


图 1 武乡县城大气 $\text{PM}_{2.5}$ 采样点位置示意

Fig. 1 Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ sampling site in Wuxiang Town

1.3 重金属含量的测定与来源分析

将含有样品的采样膜剪取四分之一,剪碎后置于编号的消解罐中,加入 3 mL 硝酸(优级纯)进行微波消解。消解完全后的溶液转移到 25 mL 的比色管中,用二次去离子水定容。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES,美国赛默飞世尔)测定 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 这 7 种重金属元素的含量。采用 SPSS 19.0 统计软件对数据进行 Pearson 相关性分析和主成分分析,其中主成分分析采用最大方差旋转法计算。

1.4 重金属的污染程度评价

采用地累积指数法进行重金属污染程度评价。该法考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值,可以判别和区分人为活动对环境的影响^[10]。其计算方法如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2(C_n/1.5B_n) \quad (2)$$

式中, C_n 为所测元素 n 的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); B_n 为相应元素的土壤背景值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),采用山西省 A 层土壤元素背景含量^[17];常数 1.5 是分析给定物质自然环境波动和非常小的人为影响的校正值。根据

地累积指数 I_{geo} 所在范围可将相应重金属划分为以下几个污染等级^[18]：①未污染($I_{geo} \leq 0$)；②轻微污染($0 < I_{geo} \leq 1$)；③轻度污染($1 < I_{geo} \leq 2$)；④中度污染($2 < I_{geo} \leq 3$)；⑤较强污染($3 < I_{geo} \leq 4$)；⑥强污染($4 < I_{geo} \leq 5$)；⑦极强污染($I_{geo} > 5$)。

1.5 重金属潜在生态风险评价

潜在生态风险指数(RI)法是瑞典科学家 Hakanson 于 1980 年提出的,是目前常用的评价重金属污染程度的方法之一,它的计算公式如下^[19]。

$$C_s = C_i \times 10^6 / [PM_{2.5}] \tag{3}$$

$$P_i = C_s / C_n \tag{4}$$

$$E_i = T_i \times P_i \tag{5}$$

$$RI = \sum E_i \tag{6}$$

式中, C_s 为重金属的相对含量($mg \cdot kg^{-1}$); C_i 为重金属实测浓度($\mu g \cdot m^{-3}$); $[PM_{2.5}]$ 为 $PM_{2.5}$ 质量浓度($\mu g \cdot m^{-3}$); P_i 为单因子污染指数; C_n 为对应重金属的土壤环境质量二级标准值($mg \cdot kg^{-1}$); E_i 为单因子危害指数; T_i 为毒性系数,反映重金属的毒性水平,As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的毒性系数分别为 10、30、2、5、5、5、1^[20]; RI 为多因子综合生态危害指数,即各金属 E_i 之和^[21]。本研究根据实际情况对各生态风险程度所对应的 RI 限值进行适当调整,选取的第一级标准值为 65。调整后的生态风险等级划分标准见表 1。

1.6 重金属健康风险评价

利用美国环保署暴露模型对 $PM_{2.5}$ 中重金属经

表 1 潜在生态风险分级标准

Table 1 Classification of the potential ecological risk index

项目	参数				
单因子危害指数 E_i	<40	40 ~ 80	80 ~ 160	160 ~ 320	≥ 320
综合生态危害指数 RI	<65	65 ~ 130	130 ~ 260	260 ~ 520	≥ 520
生态风险等级	无	轻微	中等	强	极强

呼吸途径对人体造成的健康风险进行评价,首先计算各个金属对于特定群体的日均暴露剂量[average daily dose, ADD, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$],计算公式为:

$$ADD = C \cdot InhR \cdot EF \cdot ED / (BW \cdot AT) \tag{7}$$

式中, C 为重金属元素质量浓度, $mg \cdot m^{-3}$; $InhR$ 为呼吸速率, $mg \cdot m^{-3}$, 儿童、成年男性和女性分别取 8.6、16.6、13.5 $mg \cdot m^{-3}$; EF 为暴露频率,取 365 $d \cdot a^{-1}$; ED 为暴露年限,儿童取 6 a,成年取 30 a; BW 为体重,儿童取 15 kg,成年男性和女性分别为 67.3 kg 和 57.3 kg; AT 为平均暴露时间,非致癌物为 $ED \times 365$ d,致癌物为成年男性:72.4 $\times 365$ d(平均寿命按 72.4 a 计),成年女性:77.4 $\times 365$ d(平均寿命按 77.4 a 计)^[22]。

使用风险系数(HQ)和终生增量致癌风险(ILCR)作为重金属非致癌和致癌健康风险评估的

衡量指标,对 $PM_{2.5}$ 中含有的 Cu、Pb、Zn 进行非致癌健康风险评估,对 As、Cd、Ni 进行致癌风险评估,对 Cr 元素同时进行非致癌和致癌健康风险评估^[3, 23, 24]。HQ 和 ILCR 的计算公式如下:

$$HQ = ADD / RfD \tag{8}$$

$$ILCR = ADD \times SF \tag{9}$$

式中, RfD 为参考剂量,指单位体重人体每天摄取重金属元素不会引起不良反应的最大量, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$; SF 指经呼吸暴露的致癌斜率系数, $[mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]^{-1}$,表示人体暴露于一定剂量的某种污染物下产生致癌效应的最大概率。文中所研究的 7 种重金属的 RfD 和 SF 值见表 2^[18]。当 $HQ > 1$ 时,表明存在非致癌风险;当 $HQ \leq 1$ 时,表示非致癌风险较小或可以忽略。当 ILCR 值介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 范围内时,表明该重金属不具备致癌风险。

表 2 重金属元素的 RfD 和 SF 值

Table 2 RfD and SF of several heavy metals

项目	As	Cd	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn
RfD/ $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$	3.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	2.00×10^{-2}	2.86×10^{-5}	4.00×10^{-2}	3.50×10^{-3}	3.00×10^{-1}
SF/ $[mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]^{-1}$	15.1	6.3	0.84	84	— ¹⁾	—	—

1) “—”表示无数据

2 结果与讨论

2.1 武乡县城大气质量状况分析

在 2012 ~ 2014 年期间,武乡县城空气质量

整体呈现良好态势,平均空气质量均以 2 级(空气质量等级为良)为主(表 3),分别占全年天数的 63.4%、79.3%、77.2%,1 级(空气质量等级为优)分别占全年天数的 35.8%、19.7%、

21.4%，3级(空气质量等级为轻度污染)分别占全年天数的1.3%、1.0%、1.4%。3a内最大日均污染指数为125，出现在2014年1月31日，最低日均污染指数为12，出现在2014年9月17日。2012~2014年期间API月均值均达到良好

等级(<100)，其中空气质量为优(<50)的月份占比为20%(图2)，一年中1~3、11、12月的API和PM_{2.5}浓度较高，说明此时空气污染较为严重，这段时间正是采暖期，可能受燃煤增加的影响较大。

表3 武乡县城2012~2014年环境空气质量情况
Table 3 Ambient air quality in Wuxiang Town from 2012 to 2014

空气质量	1级		2级		3级	
	天数/d	百分率/%	天数/d	百分率/%	天数/d	百分率/%
2012年	131	35.8	232	63.4	3	1.3
2013年	72	19.7	289	79.3	4	1.0
2014年	78	21.4	282	77.2	5	1.4

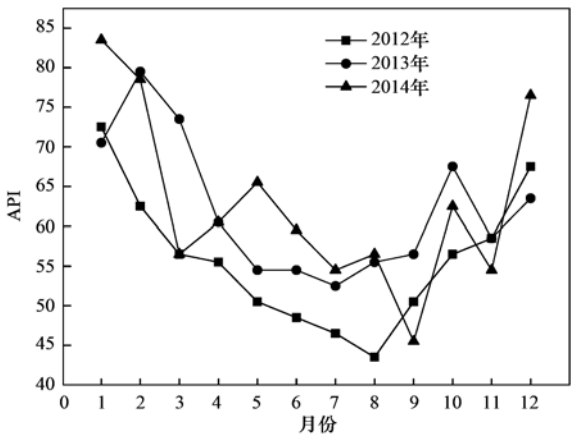


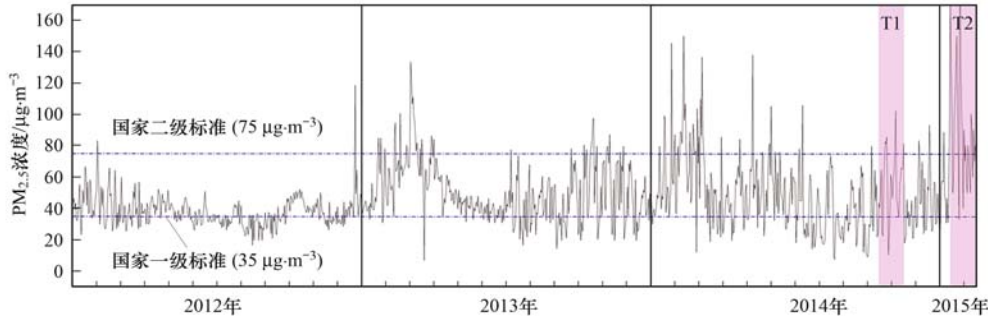
图2 武乡县城2012~2014年空气污染指数(API)月均值变化
Fig. 2 Monthly values of atmospheric pollution index (API) in Wuxiang Town from 2012 to 2014

县城大气PM_{2.5}浓度的时间序列图显示(图3):2012、2013、2014年间大气PM_{2.5}变化趋势与AQI同步，达到国家二级标准(75 μg·m⁻³)的天数占比为94%，达到国家一级标准(35 μg·m⁻³)的天数占比为42%。秋冬季浓度普遍大于夏秋季。大气PM_{2.5}的达标率分别为99.4%、88.2%、86.8%，反映了大气PM_{2.5}质量浓度年均值有缓慢增加趋势，可能与武乡县人口增长及经济发展有关。

2.2 采样期间大气PM_{2.5}及重金属的浓度特征

秋季和冬季采样期大气PM_{2.5}平均质量浓度分别为31.58 μg·m⁻³、97.84 μg·m⁻³，冬季是秋季的3.1倍左右(图3)。PM_{2.5}的污染指数表明秋季PM_{2.5}浓度未超标，冬季超标，超标天数约占冬季采样天数的65%。PM_{2.5}超标原因大致有两个:一是冬季燃煤量增加，二是武乡县城处于山区，地形不利于大气污染物的扩散。县城历来风速较小，根据多年平均风玫瑰图(图4)，武乡县全年静风(静风指距地面10 m高处平均风速<0.50 m·s⁻¹的气象条件)频率最高，达52.36%，次多风向为西北风，平均风速为1.40 m·s⁻¹。

采样期间各重金属元素的浓度范围为4.95~596.17 ng·m⁻³(图5)，从大到小依次为:Cu>Zn>Pb>Cr>As>Ni>Cd，其中Cu、Zn、Pb之和约占所测重金属总量的90%。秋、冬季采样期所测重金属元素总量分别占PM_{2.5}质量的0.45%和1.40%，说明冬季PM_{2.5}中重金属比重增加较多，提示燃煤对这些痕量重金属贡献较大。与《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中部分金属的浓度限值(Pb:1000 ng·m⁻³)和参考浓度限值(Cd:5 ng·m⁻³;



T1 为秋季采样期(2014-10-22~2014-11-19)，T2 为冬季采样期(2015-01-12~2015-02-13)

图3 武乡县城2012-01-01~2015-02-14期间大气PM_{2.5}质量浓度变化

Fig. 3 Mass concentration of atmospheric PM_{2.5} in Wuxiang Town from Jan. 1, 2012 to Feb. 14, 2015

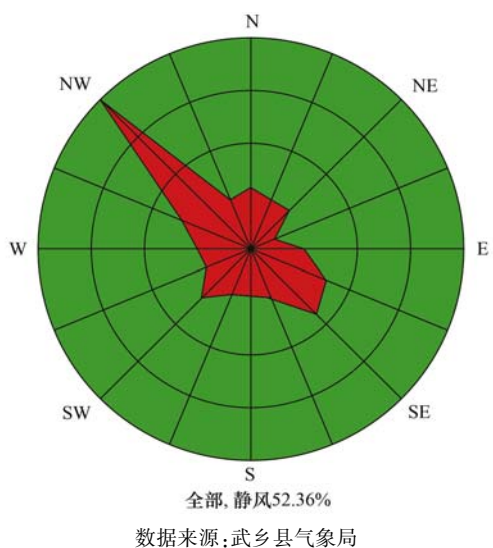


图 4 武乡县多年平均风玫瑰图

Fig. 4 Average annual wind rose of Wuxiang Town

As;6 ng·m⁻³)相比,秋、冬季采样期间 Pb 的平均浓度低于标准值,且无超标样品;Cd 的浓度均值低于参考值,超标率为 8.57%;而 As 的浓度均值则为参考浓度限值的 2.5 倍左右,最高值为 35.99 ng·m⁻³,约为参考限值的 6 倍,51.43% 的样品超出参考限值,且主要集中在冬季,可能是由当地燃煤中含 As 较高所致.与大中城市大气 PM_{2.5}中痕量重金属 As、Cd、Ni、Cr、Cu、Pb、Zn 含量相比^[1, 12, 25~27],武乡县城普遍高于北京市和太原市(除 Ni 外)、低于广州市(除 Cu 以外)和成都市

(Cr、Ni 除外).与鞍山市秋季相比,As、Pb、Zn 较低而 Cd、Ni、Cr、Cu 较高(尤其 Cu 含量约高 20 倍),由此可见,武乡县城 PM_{2.5}中重金属浓度应引起重视,尤其是 Cu(表 4).Zhou 等^[28]列出众多亚洲大中城市大气 PM_{2.5}中 Pb 的浓度:济南 201 ng·m⁻³、南京 244 ng·m⁻³、上海 149 ng·m⁻³、北京 200 ng·m⁻³、西安 304 ng·m⁻³、东京 39 ng·m⁻³、首尔 51 ng·m⁻³、香港 43 ng·m⁻³、新加坡 74 ng·m⁻³,通过比较发现武乡县城 Pb 浓度总体小于我国大陆大中城市而大于东京、首尔、香港、新加坡,说明这些重金属很可能是城市发展过程中的产物,是可以得到控制和治理的.

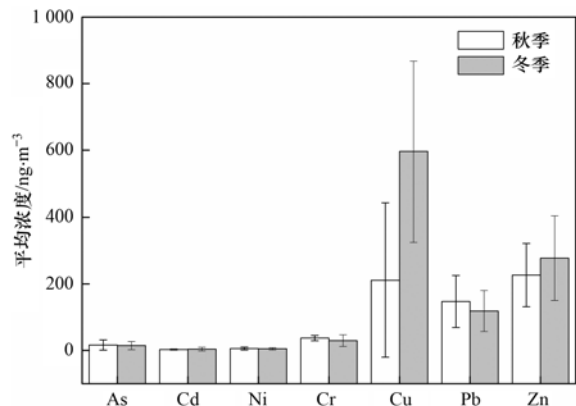


图 5 采样期间大气 PM_{2.5}中重金属元素的平均浓度

Fig. 5 Mean concentrations of heavy metals in PM_{2.5} during sampling

表 4 武乡县城与国内典型城市 PM_{2.5}中重金属浓度比较¹⁾

Table 4 Mass concentrations of trace heavy metals in atmospheric PM _{2.5} in Wuxiang Town and some typical cities in China							
地点	As	Cd	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn
武乡(秋)	16.27 ± 15.36	2.65 ± 1.42	5.64 ± 4.47	37.04 ± 7.93	210.77 ± 230.96	147.22 ± 78.12	226.62 ± 95.17
武乡(冬)	14.46 ± 12.14	3.94 ± 5.34	4.95 ± 3.50	29.47 ± 17.47	596.17 ± 271.40	118.52 ± 61.71	277.59 ± 127.24
太原(冬) ^[1]	1.97 ± 0.33	0.52 ± 0.09	7.23 ± 1.21	15.22 ± 2.54	57.80 ± 9.63	34.62 ± 5.77	260.06 ± 43.34
成都(秋) ^[12]	50.2 ± 26.9	12.9 ± 16.2	4.2 ± 3.2	20.0 ± 8.7	—	365.0 ± 172.8	—
成都(冬) ^[12]	68.8 ± 26.4	5.9 ± 10.7	8.2 ± 4.9	25.8 ± 11.7	—	488.2 ± 203.8	—
北京 ^[25]	11.6 ± 14.0	2.6 ± 2.4	4.0 ± 2.4	11.3 ± 9.4	—	142.5 ± 99.0	—
鞍山(秋) ^[26]	30.8	2.1	2.6	7.0	10.6	180.4	449.6
广州(秋) ^[27]	—	4.431 ± 1.113	6.454 ± 3.73	—	57.32 ± 15.90	201.6 ± 35.43	504.8 ± 168.1

1) “—”表示无数据

进一步研究发现:秋冬季采样期内,Cd、Cu、Pb 这 3 种元素的地累积指数对应的污染等级均属于 7 级,Zn 和 As 分别属于 6 级(秋季为 5 级)和 5 级,Cr 和 Ni 分别属于 4 级(秋季为 3 级)和 2 级(表 5),说明 Cd、Cu、Pb、Zn、As 受人为污染源影响较大,且处于强污染水平.Cr 处于轻污染和中度污染水平、Ni 处于轻微污染水平,它们受人为源的影响程度小于其它 5 种元素.

2.3 相关性和主成分分析

7 种元素的 Pearson 相关分析结果显示,Pb 与 Zn、Cd、As,Cd 与 As,Zn 与 Cd 具有显著相关性(表 6),说明它们可能具有相同来源或相同变化趋势.主成分分析结果得到 2 个因子(表 7),表明采样期间大气 PM_{2.5}中的重金属有两大主要来源,其贡献率分别为 58.38% 和 18.73%,累计贡献率为 77.11%.因子 1 中载荷较高的元素有 As、Cd、Cr、

Ni、Pb、Zn, 因子2中载荷较高的元素为Cu和Zn, 分别对应的主要来源是燃煤源和交通源, 说明As、Cd、Cr、Ni、Pb可能主要来源于燃煤(与这些元素的相关性分析结果基本一致), Cu主要来源于交通排放, 而燃煤和交通源对Zn均有一定贡献^[29]. 机动车尾气排放以及刹车片和轮胎磨损可能是大气颗粒物中Cu和Zn的主要贡献源^[14, 15].

2.4 重金属的潜在生态风险

采样期间大气PM_{2.5}中各重金属的单因子生态风险各不相同, 且随季节而变化(表8). As、Cr、

表5 武乡县城大气PM_{2.5}中痕量重金属的地累积指数

Table 5 Geoaccumulation index of trace heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Wuxiang Town

金属	秋季		冬季	
	地累积指数	污染等级	地累积指数	污染等级
As	3.02	5	3.21	5
Cd	6.55	7	7.54	7
Ni	0.39	2	0.44	2
Cr	1.60	3	2.11	4
Cu	5.20	7	7.34	7
Pb	5.43	7	5.75	7
Zn	3.81	5	4.98	6

表6 武乡县城大气PM_{2.5}中重金属之间的相关性分析¹⁾

Table 6 Correlation analysis of trace heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Wuxiang Town

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
As	1.000						
Cd	0.426 *	1.000					
Cr	-0.108	-0.316	1.000				
Cu	-0.081	0.024	-0.189	1.000			
Ni	0.215	0.080	-0.026	-0.060	1.000		
Pb	0.619 **	0.496 **	-0.026	-0.273	0.254	1.000	
Zn	0.247	0.300 **	-0.237	0.095	0.186	0.604 **	1.000

1) * 表示 $P < 0.05$; ** 表示 $P < 0.01$

表7 武乡县城大气PM_{2.5}中重金属元素的方差
旋转因子载荷矩阵

Table 7 Varimax rotation factor loading matrix of trace heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Wuxiang Town

重金属	主因子1	主因子2
As	0.803	-0.120
Cd	0.856	0.078
Cr	0.786	0.296
Cu	0.012	0.968
Ni	0.770	0.027
Pb	0.935	0.103
Zn	0.789	0.506
贡献率/%	58.38	18.73

Ni、Pb、Zn的单因子危害指数基本小于40(As冬季为45.53), 说明它们的生态风险很小; Cu在秋季和冬季的潜在生态风险分别表现为轻微和强(单因子危害指数分别为74.28和325.94); Cd的单因子

危害指数在秋季和冬季分别为1 803.20和3 572.26, 其对应的生态风险等级均表现为极强, 说明其潜在生态危害程度较高, 在它的主要影响下, 武乡县城大气PM_{2.5}中痕量重金属的综合生态风险指数远超520的阈值(秋季超2.5倍, 冬季超5.9倍), 表现为极强的潜在生态危害, 且冬季大于秋季.

Cd污染不单独发生在武乡, 太原^[1]、天津^[9]、成都^[30]等城市大气PM_{2.5}中Cd的单因子危害指数均比较大, 可能与其土壤标准值较低(0.3 mg·kg⁻¹)、毒性系数较大有关. 尽管其它元素在不同城市 and 不同季节的生态风险各有差异^[1, 9, 30, 31], 但正是因为Cd的存在, 致使很多城市大气PM_{2.5}重金属的综合生态风险等级达到极强, 从而使大气PM_{2.5}对周边生态环境构成了威胁. 因此, 应重点关注大气PM_{2.5}中Cd的生态风险.

表8 武乡县城大气PM_{2.5}中重金属的潜在生态风险指数及与其它城市的比较

Table 8 Comparison of the potential ecological risk index of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Wuxiang Town with other cities

采样地点	采样时间	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	RI
武乡县城(本研究)	2014年秋季	39.68	1 803.20	2.80	74.28	3.65	16.99	6.35	1946.96
	2015年冬季	45.53	3 572.26	4.01	325.94	6.51	2.13	21.27	4 090.48
太原 ^[1]	2012年冬季	13.31	1 203.09	5.91	103.64	21.27	68.01	54.60	1491.01
天津 ^[9]	2011年冬季	20.0	933.3	5.7	84.3	—	141.8	86.8	1 293.10
成都 ^[30]	2014年春季	700.49	8 697.03	1.38	42.50	16.81	164.97	27.76	9 658.94
南昌 ^[31]	2013年秋季	107.4	5 555.6	22.2	98.5	—	397.8	96.4	7 700.0

1) “—”表示无数据

2.5 重金属的健康风险

应用美国 EPA 推荐的重金属健康风险评价模型对大气 PM_{2.5} 中的 Cr、Cu、Pb、Zn 进行了非致癌健康风险评价、对 As、Cd、Ni、Cr 进行了致癌健康风险评价。非致癌金属的暴露风险系数(HQ)计算结果(表 9)表明:4 种金属在秋冬季的 HQ 均小于 1, 说明其非致癌风险较小, 不会对人体健康造成明显危害, 但是它们综合作用于人体所造成的健康影响却不容忽视。虽然 Cr 的浓度水平和污染水平都低于其他 3 种金属, 但其健康风险在 4 种金属中却是最高, 且秋季的非致癌风险高于冬季, 提示 PM_{2.5} 中 Cr 毒性大、暴露风险高, 过多地摄入会对人体健康造成不利影响^[32]。而在对太原市采暖季大气 PM_{2.5} 重金属健康风险评价的研究中, 却发现 Cr 的非致癌风险低于 Pb、Cu、Zn, 说明地域或城市规模不同, 大气 PM_{2.5} 引起的非致癌风险也不相同。

就人群类别而言, Cr、Cu、Pb、Zn 这 4 种金属对儿童的非致癌健康风险大于成年人, 可能与儿童抵抗力相对较差、对这些外源污染物更敏感有关。

武乡县城大气 PM_{2.5} 中 As、Cd、Ni、Cr 这 4 种金属对成年男性和成年女性的致癌暴露风险值所在范围为 $3.62 \times 10^{-7} \sim 7.67 \times 10^{-4}$ (表 10), 其中 As、Cd 在其阈值范围 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$) 内, Cr 超出了该阈值范围, Ni 的暴露风险值比该阈值小一个数量级, 表明县城秋冬季大气 PM_{2.5} 中的重金属 Cr 存在致癌风险, As、Cd、Ni 未对人体造成致癌风险。4 种重金属对人体的致癌风险由高到低为: Cr > As > Cd > Ni, 同一种重金属对成年男性的致癌风险均大于成年女性, 可能与男性户外活动较多, 更易受到重金属的影响有关。Cr 的非致癌风险和致癌风险在所测重金属中都是最高的, 其健康风险需引起高度重视。

表 9 武乡县城大气 PM_{2.5} 中非致癌金属暴露风险系数

项目	Cr		Cu		Pb		Zn	
	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季
儿童	0.74	0.59	0.003	0.008	0.02	0.019	0.000 4	0.000 5
成年男性	0.32	0.25	0.001	0.004	0.01	0.008	0.000 2	0.000 2
成年女性	0.30	0.24	0.001	0.003	0.01	0.008	0.000 2	0.000 2

表 10 武乡县城大气 PM_{2.5} 中重金属致癌暴露风险值

项目	As $\times 10^{-5}$		Cd $\times 10^{-6}$		Ni $\times 10^{-7}$		Cr $\times 10^{-4}$	
	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季
成年男性	2.65	2.23	1.71	2.54	4.84	4.05	7.67	6.09
成年女性	2.37	1.99	1.53	2.27	4.32	3.62	7.33	5.82

3 结论

(1) 山西省武乡县城空气质量以 2 级(良)为主, 2012 ~ 2014 年间大气 PM_{2.5} 达到国家二级标准 (75 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 的天数占比为 94%, 达标率大于 86%。冬季大气 PM_{2.5} 质量浓度及痕量重金属含量均高于秋季(所测重金属在冬季大气 PM_{2.5} 中的比重约是秋季的 3 倍)。

(2) 所测重金属元素浓度从大到小顺序为: Cu > Zn > Pb > Cr > As > Ni > Cd, 其中, Cu、Zn、Pb 之和约占所测金属总量的 90%。对于地累积指数而言, Cd、Cu、Pb 最高, 对应于极强污染水平; As 和 Zn 次之, 对应于强污染水平; Cr 和 Ni 较低, 对应于中度和轻污染水平, 说明 Cd、Cu、Pb、Zn、As 受人为污染源影响较大, 污染程度较高。

(3) 燃煤和交通源是县城大气 PM_{2.5} 中重金属的两大主要污染源, 贡献率分别为 58.38% 和 18.73%。As、Cd、Cr、Ni、Pb 可能主要来源于燃煤; Cu 可能主要来源于机动车刹车片磨损; Zn 既与燃煤有关, 也与轮胎磨损有关。

(4) 大气 PM_{2.5} 中痕量重金属存在一定的生态风险, 这个风险主要是由 Cd 造成的。所测重金属的健康风险均在可接受的风险范围之内, 其中 Cr 与其它金属相比存在较高的非致癌和致癌暴露风险。就人群类别而言, 儿童所受到的非致癌风险高于成年人, 成年男性所受到的致癌风险高于成年女性。

(5) 冬季燃煤增加和不利的扩散条件是武乡县城大气 PM_{2.5} 浓度超标以及造成重金属生态和健康风险的主要原因。

参考文献:

- [1] 李丽娟, 温彦平, 彭林, 等. 太原市采暖季 $PM_{2.5}$ 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4431-4438.
Li L J, Wen Y P, Peng L, *et al.* Characteristic of elements in $PM_{2.5}$ and health risk assessment of heavy metals during heating season in Taiyuan[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4431-4438.
- [2] Geng H, Jin C S, Zhang D P, *et al.* Characterization of size-resolved urban haze particles collected in summer and winter at Taiyuan City, China using quantitative electron probe X-ray microanalysis[J]. Atmospheric Research, 2017, **190**: 29-42.
- [3] Gao Y, Guo X Y, Ji H B, *et al.* Potential threat of heavy metals and PAHs in $PM_{2.5}$ in different urban functional areas of Beijing[J]. Atmospheric Research, 2016, **178-179**: 6-16.
- [4] Zeng X, Xu X J, Zheng X B, *et al.* Heavy metals in $PM_{2.5}$ and in blood, and children's respiratory symptoms and asthma from an e-waste recycling area[J]. Environmental Pollution, 2016, **210**: 346-353.
- [5] Zhang Y Y, Ji X T, Ku T T, *et al.* Heavy metals bound to fine particulate matter from northern China induce season-dependent health risks: A study based on myocardial toxicity[J]. Environmental Pollution, 2016, **216**: 380-390.
- [6] Minkina T M, Mandzhieva S S, Chaplygin V A, *et al.* Content and distribution of heavy metals in herbaceous plants under the effect of industrial aerosol emissions[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, **174**: 113-120.
- [7] 张恒, 周自强, 赵海燕, 等. 青奥会前后南京 $PM_{2.5}$ 重金属污染水平与健康风险评估[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 28-34.
Zhang H, Zhou Z Q, Zhao H Y, *et al.* Pollution level and health risk assessment of heavy metals in atmospheric $PM_{2.5}$ in Nanjing before and after the Youth Olympic Games[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 28-34.
- [8] Luo Z X, Gao M R, Luo X S, *et al.* National pattern for heavy metal contamination of topsoil in remote farmland impacted by haze pollution in China[J]. Atmospheric Research, 2016, **170**: 34-40.
- [9] Xu H M, Ho S S H, Cao J J, *et al.* A 10-year observation of $PM_{2.5}$ -bound nickel in Xi'an, China: Effects of source control on its trend and associated health risks[J]. Scientific Reports, 2017, **7**: 41132, doi: 10.1038/srep41132.
- [10] Chen P F, Bi X H, Zhang J Q, *et al.* Assessment of heavy metal pollution characteristics and human health risk of exposure to ambient $PM_{2.5}$ in Tianjin, China[J]. Particuology, 2015, **20**: 104-109.
- [11] 王燕, 彭林, 李丽娟, 等. 晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 82-87.
Wang Y, Peng L, Li L J, *et al.* Chemical compositions and sources apportionment of re-suspended dust in Jincheng[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 82-87.
- [12] 李友平, 刘慧芳, 周洪, 等. 成都市 $PM_{2.5}$ 中有毒重金属污染特征及健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2225-2232.
Li Y P, Liu H F, Zhou H, *et al.* Contamination characteristics and health risk assessment of toxic heavy metals in $PM_{2.5}$ in Chengdu[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(7): 2225-2232.
- [13] Zhai Y B, Liu X T, Chen H M, *et al.* Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ from Changsha[J]. Science of the Total Environment, 2014, **493**: 109-115.
- [14] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 $PM_{2.5}$ 中金属元素浓度特征和来源分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 876-883.
Qiao B W, Liu Z R, Hu B, *et al.* Concentration characteristics and sources of trace metals in $PM_{2.5}$ during wintertime in Beijing[J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 876-883.
- [15] Lu X W, Pan H Y, Wang Y W. Pollution evaluation and source analysis of heavy metal in roadway dust from a resource-typed industrial city in Northwest China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2017, **8**(3): 587-595.
- [16] 程娜, 钱冠磊, 段炼, 等. 峨边地区大气 $PM_{2.5}$ 中汞形态污染及其与碳组分的关系[J]. 环境科学, 2017, **38**(2): 438-444.
Cheng N, Qian G L, Duan L, *et al.* Correlation of speciated mercury with carbonaceous components in atmospheric $PM_{2.5}$ in Shengsi region[J]. Environmental Science, 2016, 2017, **38**(2): 438-444.
- [17] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 94-378.
- [18] 王伟, 孔少飞, 刘海彪, 等. 南京市春节前后大气 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(7): 2186-2195.
Wang W, Kong S F, Liu H B, *et al.* Sources and risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ around 2014 Spring Festival in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 2186-2195.
- [19] Lin Q, Liu E F, Zhang E L, *et al.* Spatial distribution, contamination and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Erhai Lake, a large eutrophic plateau lake in southwest China[J]. CATENA, 2016, **145**: 193-203.
- [20] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(2): 112-115.
Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, *et al.* Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(2): 112-115.
- [21] 陈衍婷, 杜文娇, 陈进生, 等. 海西城市群 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(2): 429-437.
Chen Y T, Du W J, Chen J S, *et al.* Pollution characteristics of heavy metals in $PM_{2.5}$ and their human health risks among the coastal city group along western Taiwan Straits region, China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(2): 429-437.
- [22] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013.
- [23] Li H M, Wang J H, Wang Q G, *et al.* Chemical fractionation of arsenic and heavy metals in fine particle matter and its implications for risk assessment: A case study in Nanjing, China[J]. Atmospheric Environment, 2015, **103**: 339-346.
- [24] 王钊, 韩斌, 倪天茹, 等. 天津市某社区老年人 $PM_{2.5}$ 暴露痕

- 量元素健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(8): 913-918.
- Wang Z, Han B, Ni T R, *et al.* Health risk assessment of trace elements of PM_{2.5} exposure for the elderly subpopulation in Tianjin, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, **26**(8): 913-918.
- [25] Zhang Y F, Xu H, Liu G R, *et al.* Evaluation of the changes of the concentration, composition and possible sources of size-resolved particulate matter between 2010 and 2011 in a western Chinese mega city[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(5): 1500-1514.
- [26] 栾孟孝, 姬亚芹, 王伟, 等. 鞍山市秋季大气 PM_{2.5} 中元素污染特征和来源分析[J]. 环境化学, 2016, **35**(10): 2197-2203.
- Luan M X, Ji Y Q, Wang W, *et al.* Characteristic and sources of the polluted elements in PM_{2.5} during autumn of Anshan[J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(10): 2197-2203.
- [27] 冯茜丹, 党志, 黄伟林. 广州市秋季 PM_{2.5} 中重金属的污染水平与化学形态分析[J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 569-575.
- Feng X D, Dang Z, Huang W L. Pollution level and chemical speciation of heavy metals in PM_{2.5} during autumn in Guangzhou city[J]. Environmental Science, 2008, **29**(3): 569-575.
- [28] Zhou S Z, Yuan Q, Li W J, *et al.* Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(1): 205-213.
- [29] 林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 等. 南昌市秋季大气 PM_{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 35-40.
- Lin X H, Zhao Y, Fan X J, *et al.* Enrichment characteristics and source analysis of metal elements in PM_{2.5} in autumn in Nanchang city[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 35-40.
- [30] 杨怀金, 杨德容, 叶芝祥, 等. 成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4490-4503.
- Yang H J, Yang D R, Ye Z X, *et al.* Characteristics of elements and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} at the southwest suburb of Chengdu in spring[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4490-4503.
- [31] 樊孝俊, 徐义邦, 赵阳. 南昌市秋季大气 PM_{2.5} 中金属元素污染及生态风险评价[J]. 中国环境监测, 2016, **32**(2): 26-30.
- Fan X J, Xu Y B, Zhao Y. The pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in PM_{2.5} in autumn in Nanchang[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, **32**(2): 26-30.
- [32] 张晓茹, 孔少飞, 银燕, 等. 亚青会期间南京大气 PM_{2.5} 中重金属来源及风险[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 1-11.
- Zhang X R, Kong S F, Yin Y, *et al.* Sources and risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} during Youth Asian Game period in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 1-11.

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i> (990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xinxiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i> (997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i> (1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i> (1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i> (1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang (1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i> (1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i> (1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i> (1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i> (1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i> (1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria natans</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i> (1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i> (1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i> (1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i> (1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i> (1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen (1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng (1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i> (1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i> (1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LÜ Yu-feng, <i>et al.</i> (1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i> (1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i> (1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i> (1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i> (1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i> (1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i> (1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i> (1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i> (1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i> (1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i> (1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i> (1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i> (1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i> (1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua (1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i> (1438)