

E方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

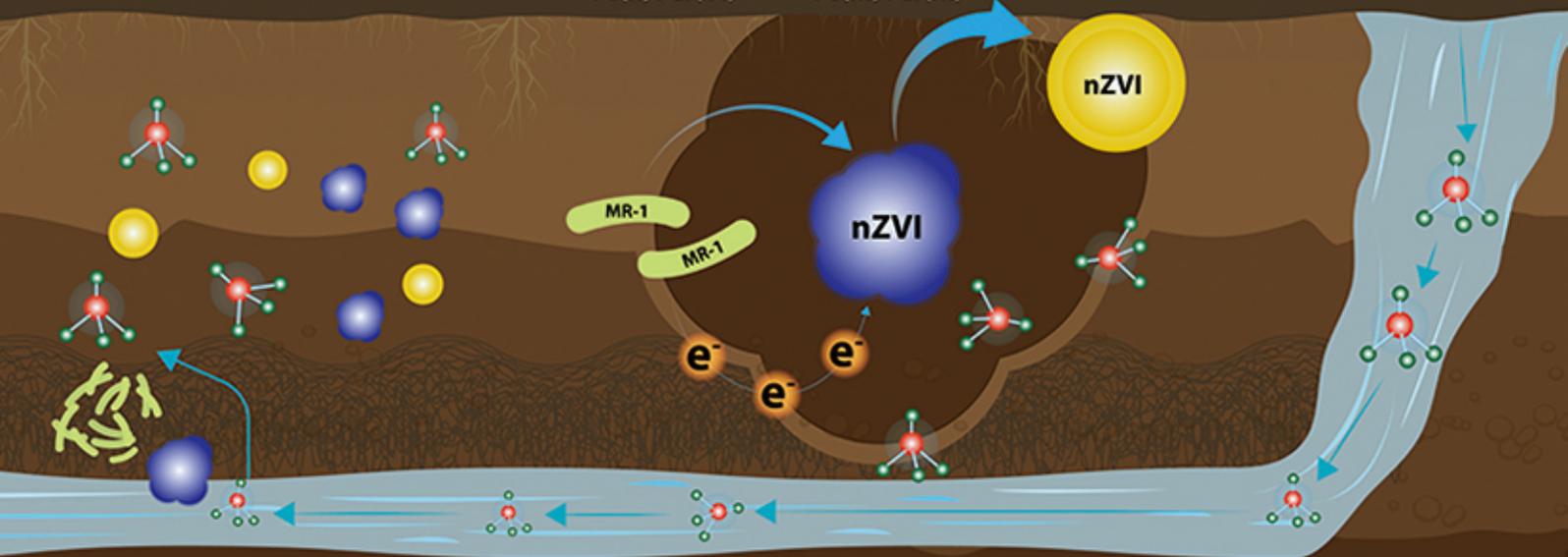
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJIANG KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年9月

第42卷 第9期
Vol.42 No.9

目次

北京市 2014~2020 年 PM_{2.5} 和 O₃ 时空分布与健康效应评估 陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)

京津冀地区高分辨率 PM_{2.5} 浓度时空变化模拟与分析 杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)

京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM_{2.5} 污染影响 邵玄逸, 王晓琦, 钟焜盛, 王瑞鹏 (4095)

太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析 王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)

嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析 张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏崢 (4116)

基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析 魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)

新乡市大气 PM_{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险 刘桓嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)

黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化 袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)

天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源 李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐逸 (4158)

中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素 何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邸彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)

乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究 张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)

珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源 云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)

永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析 孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)

汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别 程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)

环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估 赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)

柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价 张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)

雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价 师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)

龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价 谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)

硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源 任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)

包头南海湿地磷形态及污染源定量识别 拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)

城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析 李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)

水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析 齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)

锰砂人工湿地对污染物的强化去除 马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)

4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果 陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)

输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应 周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)

木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性 孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)

海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用 王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)

纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 生长的拮抗效应及其作用机制 王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)

螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析 武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)

螯合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响 廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)

溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响 池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)

间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷 张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)

生物膜系统中部分反硝化实现特性 于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)

厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)

不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)

中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析 张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)

青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价 杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)

电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中镉元素的空间分布特征及其风险评价 张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)

改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)

组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响 周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳炜, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)

不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响 魏玮, 李平, 郎漫 (4462)

1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响 鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)

不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应 李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)

高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征 刘晓华, 魏天兴 (4489)

餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验 邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何品晶 (4500)

秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系 马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制 廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)

降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响 蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)

氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N₂O 排放的影响 符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)

负载 NH₄⁺-N 生物炭对土壤 N₂O-N 排放和 NH₃-N 挥发的影响 马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)

微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响 张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)

1985~2019 年中国全氟辛酸磺酰基化合物的动态物质流分析 王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)

《环境科学》征订启事(4201) 《环境科学》征稿简则(4340) 信息(4382, 4537, 4565)

新乡市大气 PM_{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险

刘桓嘉¹, 贾梦珂¹, 刘永丽¹, 赵艺洁¹, 郑爱华², 刘恒志¹, 徐肃阳¹, 肖晴晴¹, 苏晓燕¹, 任言¹
(1. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007;
2. 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

摘要: 为探究典型工业城市大气 PM_{2.5} 载带重金属的季节分布、来源及健康风险, 于 2019~2020 年分季节采集 PM_{2.5} 有效样品 112 个, 利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定了 19 种元素含量. 结果表明, PM_{2.5} 及其载带重金属元素的年均浓度分别为 $(66.25 \pm 35.73) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(1.32 \pm 0.84) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. PM_{2.5} 及其元素组分夏季浓度最低, Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 等元素春季浓度最高, 其它元素则是冬季浓度最高. 利用 PMF-PSCF 模型共解析出 5 类排放源, 分别为 Ni 和 Co 相关排放源(5.8%)、机动车源(13.7%)、Cd 相关排放源(5.1%)、燃烧源(18.2%)和扬尘源(57.3%). 风险评价结果表明, 每一类排放源的危害指数(HI)值均小于 1, 不存在明显的非致癌风险; 致癌风险均处于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 范围内, 具有一定的致癌风险. 与其它排放源相比, 燃烧源的致癌风险(8.74×10^{-6} , 36.9%)和非致癌风险(0.60, 25.6%)最大, 建议优先对燃烧源进行治理以降低区域人群暴露风险.

关键词: PM_{2.5}; 金属元素; 季节变化; 分源类健康风险; 工业城市

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)09-4140-11 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202102032

Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM_{2.5}-bound Metals in Xinxiang

LIU Huan-jia¹, JIA Meng-ke¹, LIU Yong-li¹, ZHAO Yi-jie¹, ZHENG Ai-hua², LIU Heng-zhi¹, XU Su-yang¹, XIAO Qing-qing¹, SU Xiao-yan¹, REN Yan¹

(1. Key Laboratory of Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. Analysis and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: This study analyzed the seasonal variation, sources, and source-specific health risks of PM_{2.5}-bound metals in Xinxiang city, Henan province. A total of 112 daily PM_{2.5} samples were collected over four consecutive seasons during 2019-2020. In total, 19 elements were identified using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The annual concentrations of PM_{2.5} and 11 heavy metals were calculated to be $(66.25 \pm 35.73) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(1.32 \pm 0.84) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. Strong seasonal variations were observed in PM_{2.5} concentrations and the concentrations of associated metal elements, with the lowest concentrations all occurring in summer. The highest concentrations of dust-related elements (e.g., Al, Ca, Fe, Mg, and Ti) were recorded in spring, differing significantly from other elements, which all exhibited the highest mass concentrations in winter. The results apportioned from positive matrix factorization (PMF) and potential source contribution function (PSCF) models showed that the major sources of PM_{2.5}-bound elements were Ni- and Co-related emissions (5.8%), motor vehicles (13.7%), Cd-related emissions (5.1%), combustion emissions (18.2%), and dust (57.3%). Health risk models showed that there were no obvious non-carcinogenic risks associated with these metals, because their hazard quotient (HQ) values were all below 1. Lifetime carcinogenic risks of the five apportioned sources were all higher than the acceptable level (1×10^{-6}). Of these five sources, combustion emissions were the largest contributors to cancer risk (8.74×10^{-6} , 36.9%) and non-cancer risk (0.60, 25.6%). This study suggests that control strategies to mitigate exposure risk in Xinxiang should emphasize reducing the sources of combustion emissions.

Key words: PM_{2.5}; metal elements; seasonal variations; source-specific health risk; typical industrial city

PM_{2.5}是指空气动力学直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物, 由于具有较大的比表面积, 其上面吸附着大量的重金属、多环芳烃和细菌等有毒有害物质, 危害人类健康^[1-5]. 吸附在细颗粒物上的重金属可以通过呼吸途径进入人体, 危害人体脏器功能. 重金属的人体暴露风险可以分为致癌风险和非致癌风险. Pb 影响儿童智力发育; V 会对神经系统造成损伤, 与肺部肿瘤发病率密切相关; Cd 可引起肺部及支气

管损伤, 甚至诱发癌变^[6], 可见颗粒物上吸附重金属的人体暴露风险不容忽视.

收稿日期: 2021-02-04; **修订日期:** 2021-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(42007204); 河南科技智库调研课题项目(HNKJZK-2020-33C); 河南省高等学校重点科研项目(20A610007); 河南师范大学博士科研启动经费支持项目(5101219170138)

作者简介: 刘桓嘉(1987~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气污染源清单编制、颗粒物来源解析和重金属人体健康风险评估, E-mail: liuhuanjia@htu.edu.cn

大气中重金属的来源主要有有人为源(例如燃煤、机动车排放和工业过程等)和自然源(扬尘等),对大气颗粒物中重金属来源解析的方法主要有源清单^[7,8]、受体模型(例如 PMF、CMB 和 PCA 等)^[9-11]和源模型^[12]等. PMF 模型由于其不需要当地源谱,并且可以对矩阵因子进行非负约束,被广泛应用于 PM_{2.5} 及其组分的源解析中^[13-16]. 潜在源贡献因子分析模型(potential source contribution function, PSCF)是基于高空气象数据,模拟气团轨迹来识别污染物潜在贡献源区的方法^[17]. 基于研究区域详细的污染物实际分布,结合 PMF-PSCF 解析典型工业城市大气重金属来源的研究相对较少.

有关大气颗粒物中重金属污染特征和人群暴露风险的研究较多,例如 Duan 等^[18]总结了我国不同城市的大气重金属的污染特征;周安琪等^[19]评估了北京市城区和郊区不同重金属源类的人群健康风险,结果表明机动车的致癌风险和非致癌风险较大;Wang 等^[20]研究了浙江省 12 种重金属的空间分布特征,并评估了重金属的人群暴露风险;张晓茹等^[21]研究了南京亚运会期间 PM_{2.5} 中重金属元素的健康风险,结果表明致癌风险和非致癌风险均在可接受范围内. 然而这些研究多针对重金属的人群风险进行评估,不同污染源的健康风险存在一定的差异,结合 PMF 模型研究典型工业城市不同重金属排放源的健康风险的研究相对较少.

新乡市位于太行山东麓,属于“传输通道城市”之一,被称为“电池工业之都”,探究其大气颗粒物中重金属的来源与风险具有重要意义. 本研究于 2019~2020 年开展新乡市不同季节大气细颗粒物采样,分析 19 种元素组分含量,结合 PMF-PSCF 模型解析元素的来源,采用 EPA 推荐的风险评估模型,探究了不同排放源的人群暴露风险,揭示了不同源类的健康风险大小,提出优先管控的排放源.

1 材料与方法

1.1 样品采集与化学分析

本研究利用大流量颗粒物采样器(型号:HY-1000,青岛恒远科技发展有限公司)在位于河南省新乡市城区的河南师范大学校园内(113.91°E, 35.33°N,图1)开展了2019~2020年4个季节的PM_{2.5}样品采集,采样日期为夏季(2019年7月10日至8月5日)、秋季(2019年10月2~30日)、冬季(2019年12月17日至2020年1月15日)和春季(2020年4月4~30日),共获得有效样品112个. 采样时间为每日10:00~次日09:30,约23.5h. 采样流量设置为1.05 m³·min⁻¹,滤膜为石英滤膜(20×25 cm, PALL Co., Port Washington, NY). 采样点距离地面高度约为25 m,周边为学校、住宅和城市主干道.

本实验前需将石英滤膜放入马弗炉中450℃下煅烧4 h,以除去滤膜中的有机物质^[17],避免对实验

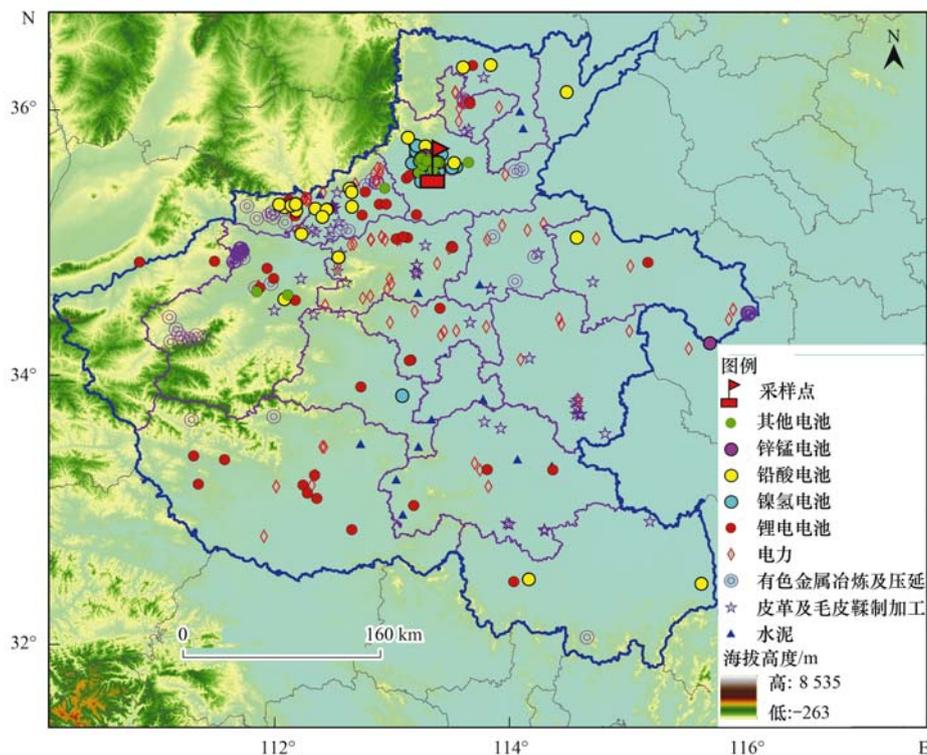


图1 采样点地理位置、地形条件及周边主要排放源分布示意

Fig. 1 Map showing location of the sampling site, topographical conditions, and distribution of actual emission sources

结果造成干扰. 滤膜采样前后放入恒温恒湿称量系统(型号:RG-AWS20,青岛容广电子技术有限公司)中平衡至少 24 h,采用十万分之一天平(XPE205, Mettler Toledo,精度 0.01 mg)称重. 采样前后,石英滤膜均用铝箔包裹并放于自封袋中,采集的样品保存于 -18°C 的冰箱中直至化学分析.

用打孔器(直径 25 mm)从采完样的石英滤膜上裁取 2 张小膜片,用陶瓷剪刀剪碎后置于 TFM(改性的聚四氟乙烯材质)消解管中,依次加入 3 mL HF(MOS 级)和 6 mL HNO_3 (BV-Ⅲ级),放入微波消解仪(MARS Xpress, CEM, Matthews, NC)中消解,设置三段消解程序(120°C 2 min, 160°C 8 min, 190°C 35 min). 消解完成后,加入 1 mL HClO_4 (优级纯)在 180°C 的条件下赶酸 3 h,冷却至室温后将反应液转移到 10 mL 比色管中,用高纯水(电阻率:

$18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore, Massachusetts, United States)定容待测. 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, SPECTRO ACROS EOP)测定了 Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Ti、V 和 Zn 共 19 种元素.

1.2 QA/QC

样品采集及测试过程进行严格质量控制^[22]. 整个采样周期内采用同一批滤膜,以消除不同批次本底值之间的差异. 本研究设置 5 个滤膜空白和 4 个酸空白,空白滤膜同样放置于采样器中,但不采样. 空白滤膜平均值、仪器检出限及酸空白平均值如表 1 所示. 使用土壤国家标准物质(GB W07401)进行质量控制,各元素测试结果位于标准值范围内(见表 1),表明本测试方法满足实验要求.

表 1 19 种金属元素仪器检测限、酸空白、滤膜空白及标准物质测定值¹⁾

Table 1 Instrument detection limit, blank values of quartz membrane filter, blank values of digestion reagent, and determination values of standard substances

金属元素	滤膜空白值 (均值 \pm 标准偏差) $/\mu\text{g}\cdot\text{膜}^{-1}$	酸空白 $/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	仪器检出限 $/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	标准物质测定值 $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	标准物质标准值 (均值 \pm 不确定度) $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Al	5.6 ± 0.61	0.06 ± 0.006	0.001	74 539	$75\ 070 \pm 1\ 112$
As	0.03 ± 0.01	$0.001 \pm 0.000\ 9$	0.003	35.9	33.5 ± 5.2
Ba	0.45 ± 0.006	0.003 ± 0.001	0.000 2	570	590 ± 50
Ca	5.8 ± 0.69	0.19 ± 0.04	0.000 2	12 101	$12\ 286 \pm 571$
Cd	nd	nd	0.000 2	4.3	4.3 ± 0.6
Co	$0.006 \pm 0.000\ 5$	$0.000\ 4 \pm 0.000\ 08$	0.001	13.2	14.2 ± 1.5
Cr	0.22 ± 0.03	0.004 ± 0.002	0.001	59.6	62 ± 6
Cu	0.05 ± 0.008	$0.002 \pm 0.000\ 2$	0.001	20.9	21 ± 2
Fe	3.14 ± 0.76	0.07 ± 0.01	0.001	35 710	$36\ 330 \pm 910$
K	1.52 ± 0.06	0.08 ± 0.002	0.005	21 567	$21\ 491 \pm 498$
Mg	1.96 ± 0.14	0.04 ± 0.003	0.001	10 658	$10\ 860 \pm 480$
Mn	0.08 ± 0.008	$0.002 \pm 0.000\ 3$	0.000 2	1682	$1\ 760 \pm 98$
Ni	0.27 ± 0.01	$0.000\ 5 \pm 0.000\ 3$	0.001	19.8	20.4 ± 2.7
Pb	0.05 ± 0.003	$0.002 \pm 0.000\ 3$	0.003	101	98 ± 8
Sb	0.02 ± 0.006	$0.001 \pm 0.000\ 5$	0.005	0.83	0.84 ± 0.32
Se	nd	nd	0.004	0.12	0.14 ± 0.04
Ti	1.60 ± 0.07	0.14 ± 0.001	0.000 2	4 630	$4\ 830 \pm 250$
V	0.003 ± 0.002	nd	0.002	83.4	86 ± 6
Zn	0.52 ± 0.13	0.009 ± 0.004	0.001	669	680 ± 39

1) nd 表示未检出

1.3 正定矩阵因子分析

正定矩阵因子法(positive matrix factorization, PMF)是一种基于最小二乘法的定量受体源解析模型^[23],被广泛应用在大气颗粒物及其化学组分的来源解析研究中^[13,15,24~26]. PMF 模型运算的思路在之前发表的文献中已有相关描述^[27~29]. 本研究采用 EPA PMF5.0 对典型工业城市 $\text{PM}_{2.5}$ 载带重金属的来源进行解析,数据的不确定度计算如下:

$$\text{Unc} = (5/6)\text{MDL} \quad (\text{con} \leq \text{MDL}) \quad (1)$$

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{error fraction} \times \text{con})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (\text{con} > \text{MDL}) \quad (2)$$

式中, Unc 为数据的不确定度, error fraction 为样品误差,本研究采用经验值 10%^[30], con 为金属元素的浓度, MDL 为方法检出限. 本研究将 19 种元素的浓度之和设置为总变量,按照 3~11 个因子数分别进行 200 次运行计算并计算 Q 值,将 $Q_{\text{True}}/Q_{\text{理论}}$ 与因子数作图,选择斜率突变点附近的因子数作为参考值,根据已有研究中排放源的特征指纹信息,结合采

样点周边实际排放源信息确定 5 个因子为最优解. 对 5 个因子进行因子旋转, 令 F_{peak} 分别等于 -1.0 、 -0.5 、 0 、 0.5 、 1.5 , 选择 $Q_{True}/Q_{理论}$ 最小时的 F_{peak} 值为最优解^[31]. 根据信噪比 S/N 和残差对元素组分的“bad”、“weak”和“strong”进行设置, 并进行 DISP 和 Bootstrap 检验^[9,19].

1.4 PSCF 分析

潜在源贡献因子分析法 (PSCF) 是一种基于条件概率函数识别特定污染源贡献区域的方法^[9,32], 其定义为:

$$PSCF_{ij} = M_{ij}/N_{ij} \quad (3)$$

式中, N_{ij} 代表气团轨迹落入第 (i, j) 个网格内的条数, M_{ij} 为污染物的浓度超过特定阈值的轨迹条数. 为减少误差, 本研究选用权重系数来降低其不确定性^[11,33]:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00 & 3N_{ave} < N_{ij} \\ 0.70 & 1.5N_{ave} < N_{ij} \leq 3N_{ave} \\ 0.42 & N_{ave} < N_{ij} \leq 1.5N_{ave} \\ 0.05 & N_{ij} \leq N_{ave} \end{cases} \quad (4)$$

式中, N_{ave} 代表每个网格中气团轨迹的平均条数, 本研究中各污染物的浓度阈值为其日均浓度的 50% 分位值. 气象数据采用美国国家环境预报中心 (NCEP) 提供的同化数据, 分辨率为 $1.0^\circ \times 1.0^\circ$. 本研究选取采样点附近为起始点, 模拟 100 m 高度 48 h 的气团后向轨迹, 分别计算采样期间不同季节每天 00:00、06:00、12:00 和 18:00 的气团轨迹.

1.5 不同源类的健康风险

吸附在 PM_{2.5} 上的有害重金属主要以呼吸暴露途径进入人体并对人体机能带来负面影响^[20], 故本研究只考虑呼吸途径造成的人群健康风险, 包括 As、Ba、Cd、Co、Cr、Mn、Ni 和 V 的非致癌效应和 As、Cd、Co、Cr、Ni 和 Pb 的致癌效应.

本研究利用 US EPA 推荐的风险评估模型计算 PM_{2.5} 载带重金属的风险, 计算公式如下.

(1) 非致癌风险:

$$ADC_i = c_i \times EF \times ED/AT \quad (5)$$

$$HQ_i = ADC_i / (RfC_i \times 1000 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}) \quad (6)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (7)$$

式中, ADC_i 表示元素 i 的日均暴露浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); c_i 表示该地区 PMF 解析出来的大气细颗粒物中重金属元素的质量浓度均值 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); EF 为暴露频率, 本研究采用 $350 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[34]; ED 为暴露持续时间, 30 a; AT 为平均暴露时间 ($ED \times 365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$); HQ_i 为重金属元素 i 的非致癌风险; RfC_i 为重金属元素 i 的参考剂量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 本研究中采用的 RfC 参考

值如表 2 所示. 当 $HQ \leq 1$ 时, 表示非致癌风险处于可接受水平; $HQ > 1$ 表示可能产生非致癌风险. 危害指数 (hazard index, HI) 为所有重金属元素危害商值 (HQ) 的总和, 用来评价所有重金属元素的累计风险.

(2) 致癌风险:

$$LADC_i = c_i \times EF \times ED/LT \quad (8)$$

$$R_i = LADC_i \times IUR_i \quad (9)$$

$$CR = \sum R_i \quad (10)$$

式中, $LADC_i$ 表示元素 i 的终生日均暴露浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); LT 代表终身暴露时间, 本研究选取该地区一般人群预期寿命 ($74.57 \text{ a} \times 365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$); R_i 代表重金属元素 i 的终身致癌风险; IUR_i 代表重金属元素 i 的单位浓度呼吸风险 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)⁻¹, 本研究中采用的 IUR 参考值如表 2 所示; CR 为不同重金属元素 i 的致癌风险总和; 当 CR 值小于 1×10^{-6} (10^6 人群中发生 1 位致癌患者概率) 时, 表明致癌风险可以忽略, 当 CR 的值大于 1×10^{-4} 时, 则致癌风险较大.

表 2 不同重金属元素的 RfC 参考值和 IUR 取值

金属元素	非致癌		致癌	
	RfC/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	文献	IUR/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$	文献
As	1.50 E-05	[35]	4.3 E-03	[36]
Ba	5.00 E-04	[37]	—	
Cd	1.00 E-05	[38]	1.80 E-03	[36]
Co	6.00 E-06	[39]	9.00 E-03	[39]
Cr (VI)	1.00 E-04	[36]	1.20 E-02	[36]
Mn	5.00 E-05	[36]	—	
Ni	1.40 E-05	[40]	2.40 E-04	[36]
Pb	—		1.20 E-05	[41]
V	1.00 E-04	[42]	—	

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 及其载带金属元素季节变化特征

2019 ~ 2020 年不同季节 PM_{2.5} 及其载带金属元素季节变化特征如表 3 所示. 观测期间 PM_{2.5} 年均浓度为 $(66.25 \pm 35.73) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 为我国环境空气质量二级标准值 (GB 3095-2012, $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 的 1.9 倍, 低于本地区 2017 ~ 2018 年 PM_{2.5} 年均浓度 $69.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[22]. 11 种重金属元素的浓度总和为 $(1.32 \pm 0.84) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 单一金属元素年均质量浓度从高到低依次为 Ca、Al、Fe、K、Mg、Zn、Ti、Pb、Mn、Ba、Cu、Cr、As、Ni、Se、Sb、Cd、V 和 Co. 其中, As 和 Cr (VI) (按总 Cr 的 1/7 计算) 年均浓度为 $7.25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.14 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别为 GB 3095-2012 标准限值 ($6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.025 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 的 1.2 倍和 45.6 倍, Cd 和 Pb 的年均浓度 $[(4.16 \pm 4.12) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$

和(54.97 ± 37.11) ng·m⁻³] 低于标准限值(5 ng·m⁻³和 500 ng·m⁻³). 与本地区 2017 年相比, As、Cr、Cd 和 Pb 的年均浓度分别下降了 63%、50%、84% 和 33%^[43]. As 是燃煤的标志元素^[7], 新乡作为“2+26”传输通道城市, 近年来散煤的治理、工业源除尘设置的安装及秋冬季重污染的应急管控等措施导致 As 浓度的大幅下降. 与其他元素相比, Cd 的浓度下降幅度最大, 有研究表明 Cd 主要来自于燃煤、工业冶金及电池制造等行业^[19,44], 新乡市作为“全国电池工业之都”, 铅酸和镍镉等电池行业生产或回收产生 Cd 排放, 涉重金属污染企业的治理可能是该地区大气 Cd 的浓度下降的重要原因.

PM_{2.5}及其载带金属元素表现出明显的季节变化特征, 其中, PM_{2.5}冬季浓度最高[(99.34 ± 47.74)

μg·m⁻³], 其次为春秋季节, 夏季浓度最低[(40.83 ± 16.65) μg·m⁻³], 冬季较差的扩散条件、采暖季较高的污染物排放量等因素是造成冬季颗粒物浓度较高的原因^[13,22,45,46]. 与 PM_{2.5}的季节变化特征相似, As、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Se 和 Zn 等元素与燃煤和机动车等的排放相关^[47,48], 表现出冬季高、夏季低的特征. 而与扬尘相关(包括建筑扬尘、土壤扬尘以及道路扬尘)的元素(例如 Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 等), 最高浓度则出现在春季, 这可能与春季风速较大、湿度较低及来自西北地区的沙尘等因素有关^[30,48]. PM_{2.5}及其载带金属元素均是夏季的浓度较低, 气象因素(降水量较大, 在高温和强辐射强迫以及较高的大气边界层的共同作用下, 大气垂直扩散最为有利)是导致其浓度较低的重要因素^[49].

表 3 新乡市 PM_{2.5}及其金属元素浓度季节分布特征¹⁾

Table 3 Seasonal characteristics of mass concentration of elements and PM_{2.5} in Xinxiang

项目	夏季		秋季		冬季		春季		年均	
	均值 ± 标准差	范围	均值 ± 标准差	范围	均值 ± 标准差	范围	均值 ± 标准差	范围	均值 ± 标准差	范围
Al*	0.31 ± 0.18	0.12 ~ 0.76	0.92 ± 0.86	0.02 ~ 3.40	0.76 ± 0.50	0.08 ~ 2.16	2.17 ± 1.03	0.09 ~ 3.70	1.03 ± 0.98	0.02 ~ 3.70
Ca*	0.73 ± 0.34	0.34 ~ 1.72	1.65 ± 0.82	0.04 ~ 3.62	1.96 ± 1.21	0.15 ~ 5.72	4.02 ± 1.70	0.36 ~ 6.01	2.09 ± 1.64	0.04 ~ 6.01
Fe*	0.42 ± 0.16	0.24 ~ 0.70	0.97 ± 0.84	0.11 ~ 4.52	1.04 ± 0.56	0.37 ~ 2.86	1.49 ± 0.64	0.29 ~ 2.96	0.98 ± 0.70	0.11 ~ 6.01
K*	0.31 ± 0.09	0.15 ~ 0.47	0.56 ± 0.43	0.08 ~ 2.27	0.93 ± 0.43	0.36 ~ 2.03	0.93 ± 0.35	0.22 ~ 1.71	0.69 ± 0.44	0.08 ~ 2.27
Mg*	0.12 ± 0.06	0.06 ~ 0.30	0.38 ± 0.53	0.01 ~ 2.73	0.29 ± 0.17	0.05 ~ 0.72	0.65 ± 0.32	0.05 ~ 1.39	0.36 ± 0.37	0.01 ~ 2.73
As	6.48 ± 6.98	1.37 ~ 30.68	8.27 ± 5.79	2.02 ~ 26.74	8.92 ± 6.92	0.90 ~ 33.45	5.14 ± 2.64	1.55 ~ 11.96	7.25 ± 5.99	0.90 ~ 33.45
Ba	8.02 ± 4.15	2.07 ~ 20.27	20.44 ± 11.44	4.45 ~ 61.67	31.50 ± 13.40	12.15 ~ 68.47	39.47 ± 13.06	12.99 ~ 67.35	25.04 ± 16.17	2.07 ~ 68.47
Cd	2.04 ± 1.69	0.54 ~ 9.11	4.97 ± 3.76	0.37 ~ 14.45	5.87 ± 5.21	1.09 ~ 27.87	3.57 ± 3.93	0.80 ~ 20.04	4.16 ± 4.12	0.37 ~ 27.87
Co	0.48 ± 0.47	0.15 ~ 2.49	1.39 ± 1.50	0.05 ~ 7.01	2.59 ± 3.48	0.16 ~ 17.23	1.88 ± 1.26	0.22 ~ 4.48	1.61 ± 2.18	0.05 ~ 17.23
Cr	6.19 ± 4.62	2.32 ~ 25.97	6.99 ± 3.30	1.19 ~ 13.43	9.09 ± 5.52	n. d. ~ 28.82	9.55 ± 2.94	4.99 ~ 16.59	7.99 ± 4.44	n. d. ~ 28.82
Cu	9.93 ± 4.76	2.17 ~ 18.02	17.49 ± 16.62	3.51 ~ 70.92	24.15 ± 21.79	4.22 ~ 97.64	15.53 ± 13.36	4.92 ~ 55.80	16.97 ± 16.27	2.17 ~ 97.64
Mn	24.15 ± 8.48	11.09 ~ 40.27	43.90 ± 23.62	9.04 ~ 121.62	57.93 ± 31.37	23.61 ~ 154.18	51.87 ± 17.26	21.72 ~ 91.00	44.83 ± 25.36	9.04 ~ 154.18
Ni	3.15 ± 3.31	0.61 ~ 17.84	5.56 ± 4.03	0.43 ~ 18.64	10.00 ± 11.86	n. d. ~ 53.59	6.07 ± 3.29	1.69 ~ 12.79	6.30 ± 7.24	n. d. ~ 53.59
Pb	32.61 ± 13.98	12.85 ~ 64.25	59.08 ± 37.51	11.03 ~ 135.31	75.37 ± 37.87	21.56 ~ 184.49	50.54 ± 39.84	15.50 ~ 207.53	54.97 ± 37.11	11.03 ~ 207.53
Sb	3.52 ± 2.58	0.84 ~ 10.11	4.58 ± 1.83	2.09 ~ 8.26	7.69 ± 4.55	1.97 ~ 19.03	3.86 ± 1.90	1.20 ~ 7.89	4.99 ± 3.40	0.84 ~ 19.03
Se	5.51 ± 2.05	1.97 ~ 10.52	4.16 ± 1.97	0.02 ~ 8.26	8.06 ± 4.42	1.02 ~ 17.09	3.73 ± 1.82	1.01 ~ 8.20	5.44 ± 3.29	0.02 ~ 17.09
Ti	23.48 ± 9.41	11.57 ~ 47.56	66.60 ± 76.79	3.94 ~ 396.97	62.60 ± 63.25	4.29 ~ 355.92	133.13 ± 67.22	9.82 ~ 292.45	71.21 ± 71.26	3.94 ~ 396.97
V	1.73 ± 1.53	0.35 ~ 7.55	2.08 ± 2.18	n. d. ~ 11.13	1.63 ± 1.04	0.40 ~ 5.33	3.38 ± 1.72	0.06 ~ 7.03	2.19 ± 1.77	n. d. ~ 11.13
Zn	98.05 ± 54.08	33.23 ~ 224.60	99.21 ± 37.13	27.63 ~ 196.06	205.11 ± 116.16	16.37 ~ 443.60	92.85 ± 35.24	49.91 ~ 231.13	126.00 ± 84.92	27.63 ~ 443.60
THMs*	0.62 ± 0.23	0.35 ~ 1.11	1.28 ± 0.96	0.19 ~ 5.26	1.50 ± 0.75	0.52 ~ 3.66	1.85 ± 0.72	0.52 ~ 3.52	1.32 ± 0.84	0.19 ~ 5.26
SUM*	2.13 ± 0.81	1.15 ~ 4.17	4.82 ± 3.44	0.36 ~ 17.35	5.48 ± 2.82	1.25 ~ 13.91	9.69 ± 6.01	1.26 ~ 16.20	5.53 ± 4.01	0.36 ~ 17.35
PM _{2.5} *	40.83 ± 16.65	16.70 ~ 84.42	55.80 ± 19.46	21.10 ~ 97.80	99.34 ± 47.74	31.90 ~ 197.41	65.35 ± 12.49	28.84 ~ 86.09	66.25 ± 35.73	16.70 ~ 197.41

1) *表示浓度单位为 μg·m⁻³, 其他元素的浓度单位为 ng·m⁻³; THMs 为 11 种重金属元素(Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sb、Ti 和 Zn)的浓度总和; SUM 表示 19 种元素的浓度总和

2.2 PM_{2.5}载带金属元素来源追踪

本研究将 19 种元素和 SUM(为 19 种元素的浓度总和, 作为总变量)的浓度数据输入 PMF 模型, 结果如图 2 和图 3 所示, 共得到 5 类源, 分别为 Ni 和 Co 相关排放源、机动车源、Cd 相关排放源、燃烧源和扬尘源.

第一类排放源中, 特征组分为 Co 和 Ni, 其贡献了总元素浓度的 5.8%. Ni 在石油炼制、金属冶炼等工业过程以及燃料油燃烧等过程释放到大气

中^[19,30,50]; Co 主要来自于土壤扬尘^[51,52], Co 和 Ca 常作为建筑扬尘、土壤扬尘及道路扬尘的标志物应用于相关源解析的研究中^[53,54]. 本研究中 Co 与其他扬尘标志元素(Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 等)的相关性不大, 因此扬尘可能不是 Co 的主要排放源. 新乡市作为“电池工业之都”, 本地及周边分布着大量锂电池企业(图 1), Ni-Co-Mn 作为常用的三元锂正极材料^[55], 在生产过程中释放 Ni 和 Co 到大气中, 因此, 锂电池及其电极材料的生产和金属冶炼可能是

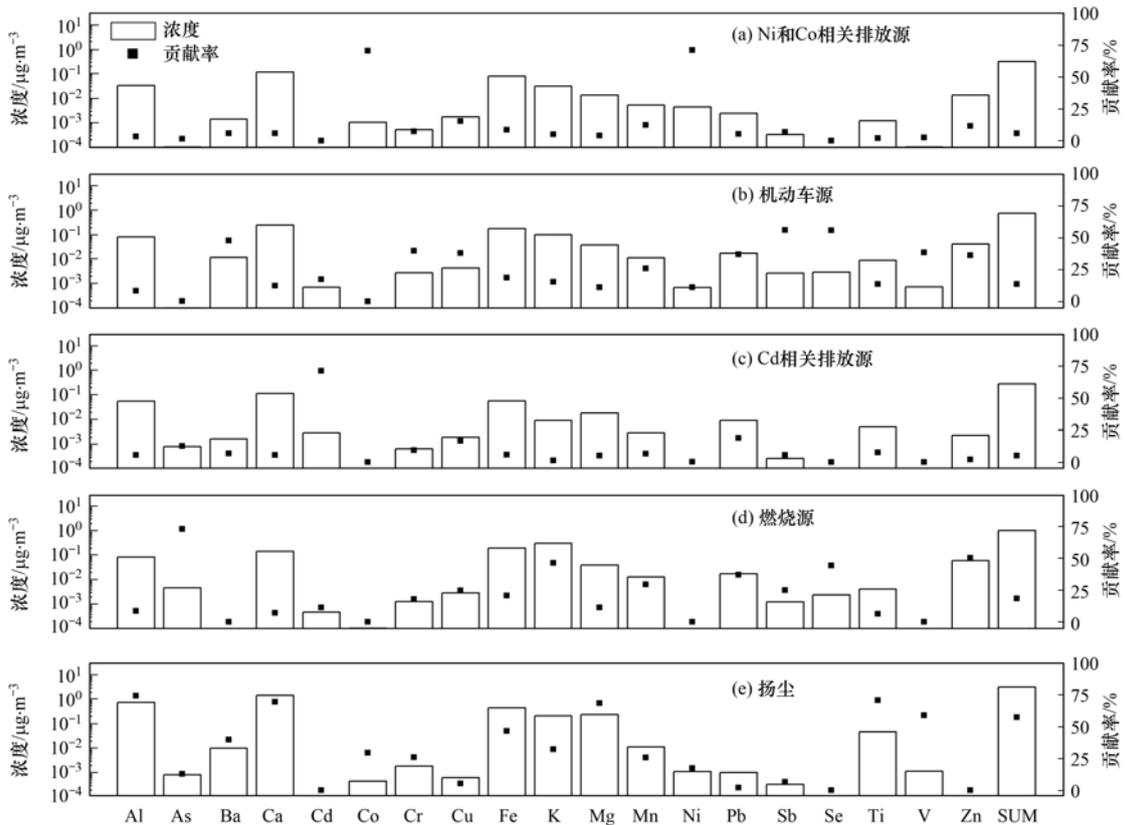


图2 新乡市观测期间金属元素 PMF 因子贡献谱

Fig. 2 PMF factors/source profiles for PM_{2.5}-bound metal elements in Xinxiang, during the entire study period

该因子的重要贡献源. 从 PSCF 的源区分析表明(图 4), 河南省中北部、河北省中南部及其邻近的山西地区是主要贡献源区, 该区域内分布着大量金属冶炼和锂电池等行业, 进一步证实了该区域为 Ni 和 Co 排放源贡献源区的结论. 因此第一类排放源为 Ni 和 Co 相关排放源, 主要为金属冶炼和锂电池制造等相关排放源.

因子 2 贡献了元素总浓度的 13.7%, 具有高负载的 Ba、Cu、Sb、Zn 和 Mn 等元素. 有研究表明, Ba、Cu、Zn 和 Mn 等元素来自于机动车尾气排放或车辆磨损的过程^[56], 为交通源的标志性元素^[57,58]. 其中, Mn 是汽油中的重要添加剂, 用来提升汽油辛烷值, 车用汽油国家标准(GB 17930-2013)规定国 IV 汽车升级到国 V, Mn 的限值由 0.008 g·L⁻¹降低到 0.002 g·L⁻¹, 说明了机动车 Mn 的排放量将会下降. Sb 是汽车刹车片的成分, 刹车片的磨损会造成 Sb 的排放^[59]. 从不同季节上看, 机动车源的占比春季最低(3.4%), 夏季最高(37.6%), 不同季节机动车的排放量相对较为一致^[60], 而春季扬尘排放较多, 夏季燃烧源排放相对较少, 导致机动车源春季占比低、夏季占比高. PSCF 潜在源区分析的结果表明(图 4), 机动车源主要受到河南省的影响, 2019 年河南省民用汽车保有量达到 1 342 万辆^[61], 且采样

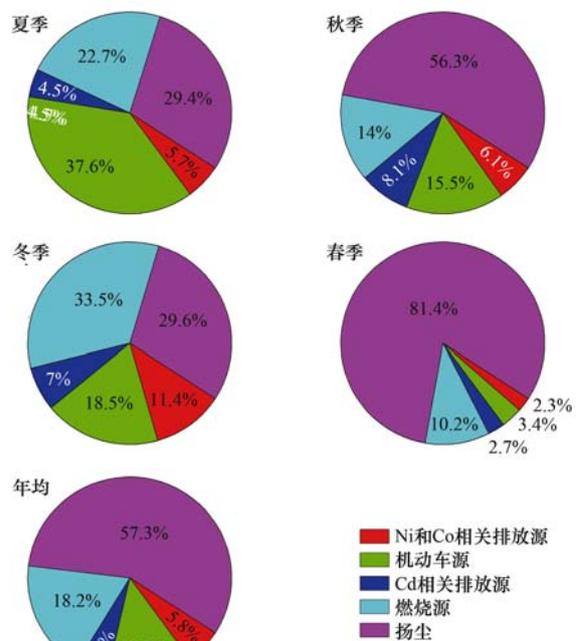


图3 金属元素不同源的质量贡献

Fig. 3 Mass contributions from identified sources to total metal elements

点位于城区内部, 受到密集交通流的影响. 因此, 第二类排放源被认为是机动车相关源.

因子 3 为 Cd 相关排放源, 其浓度贡献为 5.1%. Cd 一般被认为是来自于煤炭的燃烧^[9], 有

研究表明华北地区由于工业和电力燃煤的消耗,成为我国 Cd 和 Pb 排放量最大的区域之一^[62]. 然而本研究中, PMF 解析出来的 Cd 与燃煤相关的 Se、Pb、As 和 K 等元素的共线性并不突出,说明燃煤并不是该因子的主要排放源. 结合本地污染源的分布状况(图 1), 铅酸电池及镍镉电池行业可能是主要的排放源. Yuan 等^[63]的研究表明丁蜀镇铅酸电池生产是大气 Cd 的唯一来源, 为提升板栅强度, 铅酸电池生产过程中添加一定量的 Cd, 每生产 1 000 kW·h 的电池向大气释放约 0.03 g Cd^[64]. 此外, 研究区域及周边分布着大量的镍镉电池企业, 镉粉被用作负极材料^[65]. 因此, 铅酸电池及镍镉电池生产被认为是该因子的主要贡献源. 图 3 显示出该源类不同季节的浓度贡献为 2.7%~8.1%, 除春季外, 其他季节的浓度贡献相对较为稳定.

因子 4 具有较高负载的元素为 As、K、Mn、Pb、Se 和 Zn 等, 其浓度贡献为 18.2%. 在以往的研究中, 这些元素通常作为燃烧源的标志元素^[30,66,67]. 我国于 2000 年禁止汽油中 Pb 的添加, 并且规定了 Pb 在汽油中的限值 ($0.005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, GB 17930-2011), 因此 Pb 被认为是来自于燃煤而不是机动车尾气排放^[67]. 从传输区域看, 山西、河北、内蒙古和河南是主要贡献区域(图 4), 这些地区是我国的主要煤炭基地, 分布着大量的燃煤企业, 例如燃煤电厂、钢铁和焦炭企业等, 同时农村区域散煤的燃烧也是重要的贡献源^[68]. 因此, 因子 4 被定义为燃烧源. 从季节分布特征看, 该源类贡献了年均总浓度的 10.2%~33.5%, 冬季贡献最大(33.5%), 采暖季燃煤和生物质等的燃烧是一个重要的原因^[69,70]. 从年际变化特征上看, 相比 2017 年, 研究区域 As、Pb、

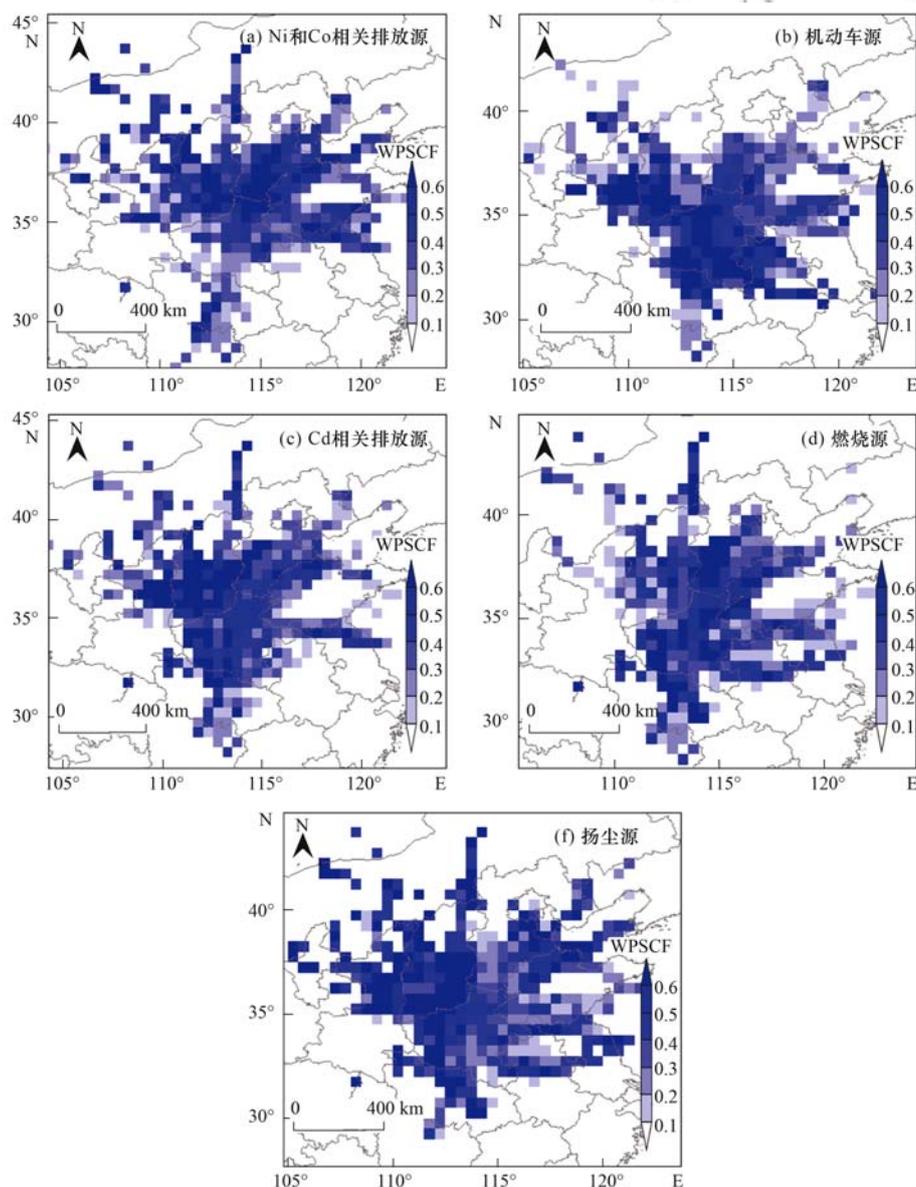


图 4 基于 PSCF 的金属元素不同源的源区识别

Fig. 4 PSCF analysis of source regions

Se 和 Zn 元素浓度分别下降了 63%、33%、36% 和 16%^[43]. 河南省工业燃煤消费量由 4 826.7 万 t (2016 年) 下降到 4 204.9 万 t (2018 年), 居民生活燃煤消费量由 420.1 万 t (2016 年) 下降到 335.1 万 t (2018 年), 整个终端燃煤消费量下降了 652.7 万 t^[71,72], 导致了相关元素浓度的下降.

第 5 类排放源中, 特征组分为 Al、Ca、Mg 和 Ti 等元素, 这些元素均是扬尘源的示踪元素^[52,73~76]. 扬尘源包括土壤扬尘、建筑扬尘和道路扬尘^[30], 主要来自于本地及远距离传输, 内蒙古、山西和河南为潜在的贡献源区(图 4). 研究区域虽然位于我国中部地区, 但春季依然能受到内蒙古、新疆等西北地区沙尘的影响^[22], 同时由于城市化进程的加快, 导致城市和郊区有大面积的裸露土壤、工地和建筑垃圾^[30], 土壤扬尘和建筑扬尘也是其重要来源. 因此, 本研究将第 5 类排放源解析为混合了土壤扬尘、建筑扬尘和道路扬尘的扬尘源. 从季节分布特征上看, 春季扬尘源贡献最大(81.4%), 夏季贡献最小(29.4%), 年均贡献为 57.3%, 与 Liu 等^[9]对北京地区重金属元素来源的研究结果接近(扬尘的浓度贡献为 61.0%).

2.3 PM_{2.5} 载带重金属的人群健康风险评估

基于 US EPA 模型, 分别计算了不同重金属源类的致癌风险和非致癌风险, 如表 4 所示. 对于非致癌风险来说, HQ 值及每一类源的贡献大小顺序为: 燃烧源(0.60 和 25.6%, 表示危害商值和贡献率, 下同) > Ni 和 Co 相关排放源(0.57, 24.4%) > 扬尘源(0.44, 18.8%) > Cd 相关排放源(0.39, 16.7%) > 机动车源(0.34, 14.5%). 每一类排放源的 HQ 值均小于 1, 不存在明显的非致癌风险. 但是 5 类排放源的非致癌风险总和大于 1(为 2.34), 存在非致癌的风险. 燃烧源中 As 的非致癌风险最高(2.89×10^{-1}), 贡献了 50.0%; Ni 和 Co 排放源中 Ni 和 Co 的风险贡献率最高, 分别为 51.8% 和 29.0%; Cd 相关排放源中 Cd 元素的贡献率最高为 71.3%.

对于致癌风险来说, 燃烧源最大(8.74×10^{-6} 和 36.9%, 表示终身致癌风险值和贡献率, 下同), 其次为 Ni 和 Co 相关排放源(4.51×10^{-6} , 19.0%)、扬尘源(4.13×10^{-6} , 17.4%)、Cd 相关排放源(3.79×10^{-6} , 16.0%) 和 机动车源 (2.51×10^{-6} , 10.6%). 5 类排放源的致癌风险值(R)均超过了安全阈值(10^{-6}), 超过了可接受的安全水平. 燃烧源中, As 元素的致癌风险值(R)为 7.51×10^{-6} , 贡献率达到了 85.9%, 因此要控制 As 的排放以削减区域人群致癌风险. 刘建伟^[77]对北京城区不同排放源的

健康风险进行了评估, 燃煤源中 As 的贡献率为 89.4%, 与本研究结果类似. 可见, 虽然燃烧源的浓度贡献占比仅为 18.2%, 但是其在致癌风险和非致癌风险中均具有最大的贡献, 建议优先对燃烧源进行治理.

表 4 重金属排放源致癌风险和非致癌风险及源的贡献

Table 4 Cancer risk and non-cancer risk of metal sources and the source contribution

项目	源贡献 /%	非致癌风险 (HQ)	致癌风险 (R)
Ni 和 Co 相关排放源	5.8	0.57	4.51E-06
机动车源	13.7	0.34	2.51E-06
Cd 相关排放源	5.1	0.39	3.79E-06
燃烧源	18.2	0.60	8.74E-06
扬尘源	57.3	0.44	4.13E-06
HL/CR		2.34	2.37E-05

3 结论

(1) 2019 ~ 2020 年观测期间 PM_{2.5} 年均浓度为 (66.25 ± 35.73) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 11 种重金属元素年均浓度总和为 (1.32 ± 0.84) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 对比我国环境空气质量标准, As 和 Cr(VI) 的年均浓度超过二级标准浓度限值. PM_{2.5} 及其 As、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Se 和 Zn 等元素浓度表现出冬季高、夏季低的特征; 而与扬尘相关的元素(例如 Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 等), 春季浓度最高.

(2) 采用 PMF-PSCF 模型对 PM_{2.5} 载带金属元素的来源进行了综合分析, 共解析了 5 个来源, 分别为 Ni 和 Co 相关排放源(5.8%)、机动车源(13.7%)、Cd 相关排放源(5.1%)、燃烧源(18.2%) 和 扬尘源 (57.3%); 与锂电池和镍镉电池制造相关的工业源排放对本地大气重金属的贡献较为明显.

(3) 结合 PMF 解析的各源类浓度特征, 利用 US EPA 推荐的风险评估模型, 对不同源的致癌风险和非致癌风险进行了评估, 结果显示, 每一类排放源的 HQ 值均小于 1, 不存在明显的非致癌风险; 5 类源的致癌风险均处于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 范围内, 具有一定的致癌风险; 5 类源的致癌风险和非致癌风险排序相同, 为燃烧源 > Ni 和 Co 相关排放源 > 扬尘源 > Cd 相关排放源 > 机动车源; 虽然燃烧源的浓度贡献占比仅为 18.2%, 但是其在致癌风险和非致癌风险中均具有最大的贡献, 建议优先对燃烧源进行治理.

参考文献:

- [1] Liu C, Chen R J, Sera F, et al. Ambient particulate air pollution and daily mortality in 652 cities[J]. New England Journal of Medicine, 2019, 381(8): 705-715.
- [2] Dai L Z, Zanobetti A, Koutrakis P, et al. Associations of fine particulate matter species with mortality in the United States: a multicity time-series analysis[J]. Environment Health Perspect, 2014, 122(8): 837-842.

- [3] Liu J W, Chen Y J, Cao H B, *et al.* Burden of typical diseases attributed to the sources of PM_{2.5}-bound toxic metals in Beijing: an integrated approach to source apportionment and QALYs[J]. *Environment International*, 2019, **131**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105041.
- [4] 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.
- [5] 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 等. 保定地区PM_{2.5}中重金属元素的污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 38-44.
Lei W K, Li X R, Zhang L, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} collected in Baoding[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 38-44.
- [6] Agency for toxic substances and disease registry. ATSDR toxic substances portal [EB/OL]. <https://www.cdc.gov/TSP/substances/ToxOrganSystems.aspx>, 2011-03-03.
- [7] Zhu C Y, Tian H Z, Hao J M. Global anthropogenic atmospheric emission inventory of twelve typical hazardous trace elements, 1995-2012 [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **220**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117061.
- [8] Wu Y M, Lin S M, Tian H Z, *et al.* A quantitative assessment of atmospheric emissions and spatial distribution of trace elements from natural sources in China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.113918.
- [9] Liu J W, Chen Y J, Chao S H, *et al.* Emission control priority of PM_{2.5}-bound heavy metals in different seasons: a comprehensive analysis from health risk perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **644**: 20-30.
- [10] Zhao S, Tian H Z, Luo L N, *et al.* Temporal variation characteristics and source apportionment of metal elements in PM_{2.5} in urban Beijing during 2018-2019 [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **268**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115856.
- [11] 张剑飞, 姜楠, 段时光, 等. 郑州市PM_{2.5}化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4813-4824.
Zhang J F, Jiang N, Duan S G, *et al.* Seasonal chemical composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4813-4824.
- [12] Liu S H, Zhu C Y, Tian H Z, *et al.* Spatiotemporal variations of ambient concentrations of trace elements in a highly polluted region of China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, **124**(7): 4186-4202.
- [13] Dai Q L, Liu B S, Bi X H, *et al.* Dispersion normalized PMF provides insights into the significant changes in source contributions to PM_{2.5} after the COVID-19 outbreak [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(16): 9917-9927.
- [14] Kong L W, Tan Q W, Feng M, *et al.* Investigating the characteristics and source analyses of PM_{2.5} seasonal variations in Chengdu, Southwest China[J]. *Chemosphere*, 2020, **243**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125267.
- [15] Song M D, Tan Q W, Feng M, *et al.* Source apportionment and secondary transformation of atmospheric nonmethane hydrocarbons in Chengdu, Southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(17): 9741-9763.
- [16] Sun Y L, Xu W Q, Zhang Q, *et al.* Source apportionment of organic aerosol from 2-year highly time-resolved measurements by an aerosol chemical speciation monitor in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(12): 8469-8489.
- [17] Chen Y C, Chiang H C, Hsu C Y, *et al.* Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 372-382.
- [18] Duan J C, Tan J H. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: situation, sources and control policies [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **74**: 93-101.
- [19] 周安琪, 刘建伟, 周旭, 等. 北京大气PM_{2.5}载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2595-2603.
Zhou A Q, Liu J W, Zhou X, *et al.* Concentration, source, and health risk of PM_{2.5} carrier metal in Beijing urban area and suburb [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2595-2603.
- [20] Wang X F, He S L, Chen S C, *et al.* Spatiotemporal characteristics and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} in Zhejiang province [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, **15**(4), doi: 10.3390/ijerph15040583.
- [21] 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.
- [22] Liu H J, Tian H Z, Zhang K, *et al.* Seasonal variation, formation mechanisms and potential sources of PM_{2.5} in two typical cities in the Central Plains Urban Agglomeration, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 657-670.
- [23] 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.
- [24] Zheng M, Yan C Q, Zhu T. Understanding sources of fine particulate matter in China [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2020, **378**(2183), doi: 10.1098/rsta.2019.0325.
- [25] 陈楚, 王体健, 李源昊, 等. 濮阳市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3421-3430.
Chen C, Wang T J, Li Y H, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of fine particulate matter in autumn and winter in Puyang, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3421-3430.
- [26] 刘素, 马彤, 杨艳, 等. 太原市冬季PM_{2.5}化学组分特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1537-1544.
Liu S, Ma T, Yang Y, *et al.* Chemical composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1537-1544.
- [27] Polissar A V, Hopke P K, Paatero P, *et al.* Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, **103**(D15): 19045-19057.
- [28] 肖致美, 徐虹, 李立伟, 等. 基于在线观测的天津市PM_{2.5}污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4355-4363.

- Xiao Z M, Xu H, Li L W, *et al.* Characterization and source apportionment of PM_{2.5} based on the online observation in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4355-4363.
- [29] 邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 等. 南京江北新区冬季 PM_{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 529-536.
- Qiu C C, Yu X N, Ding C, *et al.* Diurnal variations and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in Nanjing Jiangbei new area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 529-536.
- [30] Huang X J, Liu Z R, Liu J Y, *et al.* Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(21): 12941-12962.
- [31] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **176-177**: 64-74.
- [32] Ashbaugh L L, Malm W C, Sadeh W Z. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park [J]. *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(8): 1263-1270.
- [33] 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 等. 2017 年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 88-96.
- Xie F J, Lu X B, Yang F, *et al.* Transport influence and potential sources of ozone pollution for Nanjing during spring and summer in 2017 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 88-96.
- [34] Zhou S Z, Davy P K, Huang M J, *et al.* High-resolution sampling and analysis of ambient particulate matter in the Pearl River Delta region of southern China: source apportionment and health risk implications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(3): 2049-2064.
- [35] Cal EPA. Arsenic [EB/OL]. <https://oehha.ca.gov/chemicals/1987-02-27>.
- [36] IRIS. IRIS assessments [EB/OL]. https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha, 2017-01-19.
- [37] HEAST. The EPA Superfund Program's Health Effects Assessment Summary Table [EB/OL]. <https://epa-heast.ornl.gov/>, 2011-12-01.
- [38] ATSDR. Toxic substances portal [EB/OL]. <https://www.atsdr.cdc.gov/>, 2011-03-03.
- [39] PPRTV. Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values [EB/OL]. <https://hhpprtv.ornl.gov/quickview/pprtv.php>, 2008-08-25.
- [40] Cal EPA. Nickel [EB/OL]. <https://oehha.ca.gov/chemicals/nickel-compounds>, 2016-03-22.
- [41] Cal EPA. Lead and Lead Compounds [EB/OL]. <https://oehha.ca.gov/chemicals/lead-and-lead-compounds>, 2013-11-22.
- [42] ATSDR. Vanadium [EB/OL]. <https://www.cdc.gov/TSP/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=50>, 2011-03-03.
- [43] 刘桓嘉. 京津冀及周边地区大气复合污染时空特征及颗粒物来源解析研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2019.
- [44] Hsu C Y, Chiang H C, Chen M J, *et al.* Ambient PM_{2.5} in the residential area near industrial complexes: spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **590-591**: 204-214.
- [45] Liu T T, Gong S L, He J J, *et al.* Attributions of meteorological and emission factors to the 2015 winter severe haze pollution episodes in China's Jing-Jin-Ji area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(4): 2971-2980.
- [46] An Z S, Huang R J, Zhang R Y, *et al.* Severe haze in northern China: a synergy of anthropogenic emissions and atmospheric processes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(18): 8657-8666.
- [47] Sofowote U M, Healy R M, Su Y, *et al.* Sources, variability and parameterizations of intra-city factors obtained from dispersion-normalized multi-time resolution factor analyses of PM_{2.5} in an urban environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **761**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143225.
- [48] Wang H B, Tian M, Chen Y, *et al.* Seasonal characteristics, formation mechanisms and source origins of PM_{2.5} in two megacities in Sichuan Basin, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(2): 865-881.
- [49] Wei W, Zhang H S, Wu B G, *et al.* Intermittent turbulence contributes to vertical dispersion of PM_{2.5} in the North China Plain: cases from Tianjin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(17): 12953-12967.
- [50] Theodosi C, Tsagkaraki M, Zampas P, *et al.* Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(19): 14371-14391.
- [51] de la Campa A M S, de la Rosa J D, González-Castanedo Y, *et al.* High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain [J]. *Atmospheric Research*, 2010, **96**(4): 633-644.
- [52] Nguyen Q T, Skov H, Sørensen L L, *et al.* Source apportionment of particles at Station Nord, North East Greenland during 2008-2010 using COPREM and PMF analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(1): 35-49.
- [53] Huang M J, Wang W, Chan C Y, *et al.* Contamination and risk assessment (based on bioaccessibility via ingestion and inhalation) of metal(loid)s in outdoor and indoor particles from urban centers of Guangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **479-480**: 117-124.
- [54] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(14): 7053-7074.
- [55] Hwang J, Do K, Ahn H. Highly conductive 3D structural carbon network-encapsulated Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ as depolarized and passivated cathode for lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **406**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126813.
- [56] Wählén P, Berkowicz R, Palmgren F. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(12): 2151-2159.
- [57] 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.
- [58] Hsu C Y, Chiang H C, Lin S L, *et al.* Elemental characterization and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the western coastal area of central Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 1139-1150.
- [59] Tian H Z, Zhu C Y, Gao J J, *et al.* Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic

- sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(17): 10127-10147.
- [60] Gu X K, Yin S S, Lu X, *et al.* Recent development of a refined multiple air pollutant emission inventory of vehicles in the Central Plains of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **84**: 80-96.
- [61] 国家统计局河南调查总队, 河南省统计局. 河南统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020. 507-508.
- [62] Tian H Z, Cheng K, Wang Y, *et al.* Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **50**: 157-163.
- [63] Yuan Z W, Luo T, Liu X W, *et al.* Tracing anthropogenic cadmium emissions: from sources to pollution[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **676**: 87-96.
- [64] 张哈, 王红梅, 马聪丽, 等. 铅酸蓄电池生命周期评价[J]. *中国环境管理*, 2013, **5**(3): 39-48.
- Zhang H, Wang H M, Ma C L, *et al.* Life cycle assessment of lead-acid battery [J]. *Environmental Conformity Assessment*, 2013, **5**(3): 39-48.
- [65] 张林媛, 崔守明, 曹泽仁, 等. 镍镉电池制造企业镉接触工人职业健康风险评估[J]. *中国预防医学杂志*, 2019, **20**(4): 280-284.
- Zhang L Y, Cui S M, Cao Z R, *et al.* Occupational health risk assessment of workers exposed to cadmium in a nickel-cadmium battery manufacturing enterprise[J]. *China Preventive Medicine*, 2019, **20**(4): 280-284.
- [66] Dai Q L, Bi X H, Wu J H, *et al.* Characterization and source identification of heavy metals in ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in an integrated iron and steel industry zone compared with a background site[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, **15**(3): 875-887.
- [67] Duan J C, Guo S J, Tan J H, *et al.* Characteristics of atmospheric carbonyls during haze days in Beijing, China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **114-115**: 17-27.
- [68] Yun X, Shen G F, Shen H Z, *et al.* Residential solid fuel emissions contribute significantly to air pollution and associated health impacts in China[J]. *Science Advances*, 2020, **6**(44), doi: 10.1126/sciadv.aba7621.
- [69] Liu J, Mauzerall D L, Chen Q, *et al.* Air pollutant emissions from Chinese households: a major and underappreciated ambient pollution source[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113**(28): 7756-7761.
- [70] Liu B S, Cheng Y, Zhou M, *et al.* Effectiveness evaluation of temporary emission control action in 2016 in winter in Shijiazhuang, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(10): 7019-7039.
- [71] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴 2017[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017. 218-223.
- [72] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020. 322-327.
- [73] Dai Q L, Bi X H, Liu B S, *et al.* Chemical nature of PM_{2.5} and PM₁₀ in Xi'an, China: insights into primary emissions and secondary particle formation[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 155-166.
- [74] Shang J, Khuzestani R B, Tian J Y, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} personal exposure of two cohorts living in urban and suburban Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 225-236.
- [75] Tan J H, Zhang L M, Zhou X M, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1743-1752.
- [76] Gao J J, Wang K, Wang Y, *et al.* Temporal-spatial characteristics and source apportionment of PM_{2.5} as well as its associated chemical species in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **233**: 714-724.
- [77] 刘建伟. 基于源解析与质量调整生命年的PM_{2.5}载带重金属源的疾病负担研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2019.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020	CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071)
High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083)
Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter	SHAO Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095)
Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols	WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104)
Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan	ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116)
Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm	WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126)
Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang	LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140)
Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea	YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151)
Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin	LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158)
Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China	HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168)
Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai	ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta	YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191)
Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin	KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202)
Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years	CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211)
Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province	ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222)
Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin	ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula	SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area	XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257)
Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267)
Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou	BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275)
Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park	LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287)
Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism	QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296)
Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands	MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304)
Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment	TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311)
Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period	ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319)
Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332)
Indicator Function of Ragworm (Nereididae) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone	WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341)
Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i>	WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350)
Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment	WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358)
Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation	LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process	CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374)
Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383)
Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System	YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390)
Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration	LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399)
Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406)
Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China	ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau	DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area	ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432)
Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter	WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441)
Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System	ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452)
Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium	WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462)
Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L.	PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471)
Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions	LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481)
High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau	LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489)
Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area	SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500)
Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities	MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510)
Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms	LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520)
Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland	HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527)
Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize	FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538)
Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar	MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548)
Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard	ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558)
Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China; 1985-2019	WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566)