

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带PM_{2.5}空间异质性和驱动因素的地理探测

王丽丽, 刘笑杰, 李丁, 孙颖琦



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年3月

第43卷 第3期
Vol.43 No.3

目次

2000~2020年天津PM _{2.5} 质量浓度演变及驱动因子分析	蔡子颖,郝国,韩素芹,唐颖潇,杨旭,樊文雁,姚青,邱晓滨(1129)
天津市PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及来源分析	肖致美,徐虹,高璟,蔡子颖,毕温凯,李鹏,杨宁,邓小文,戴运峰(1140)
基于随机森林模型的武汉市城区大气PM _{2.5} 来源解析	张志豪,陈楠,祝波,陶卉婷,成海容(1151)
华北南部重污染城市周边区域二次气溶胶的化学特征及来源解析	任秀龙,胡伟,吴春苗,胡偲豪,高娜娜,张崇崇,岳亮,王金喜,樊景森,牛红亚(1159)
“大气十条”实施结束川南城市群秋季霾污染过程中水溶性离子特征	吴安南,黄小娟,何仁江,李金建,叶林麟,吴涛,肖智丹,刘子锐,王跃思,张小玲,张军科(1170)
郑州市典型污染过程PM ₁₀ 中重金属浓度、来源及健康风险评估	翟诗婷,王申博,张栋,赵孝因,杨洁茹,刘洋,陈红阳,张瑞芹(1180)
长江经济带PM _{2.5} 空间异质性和驱动因素的地理探测	王丽丽,刘笑杰,李丁,孙颖琦(1190)
长三角地区PM _{2.5} 浓度对土地利用/覆盖转换的空间异质性响应	周丽霞,吴涛,蒋国俊,张建珍,濮励杰,徐飞,解雪峰(1201)
“2+26”城市春节和元宵节期间污染特征、气象影响和预报回顾分析	朱媛媛,王晓斐,汪巍,刀语,王帅,陈善荣(1212)
基于小波变换的山西省PM _{2.5} 污染特征及影响因素	张可可,胡冬梅,闫雨龙,彭林,段小琳,尹浩,王凯,邓萌杰(1226)
中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估	赵楠,卢毅敏(1235)
湖南省臭氧污染基本特征分析及长期趋势变化主控因素识别	刘妍妍,杨雷峰,谢丹平,泽仁央宗,黄志烟,杨俊,赵鹏,韩静磊,贾文超,袁自冰(1246)
山东半岛近地面O ₃ 浓度时空变化及潜在源区解析	李乐,刘旻霞,肖仕锐,王思远,米佳乐(1256)
COVID-19疫情期间雄安新区VOCs的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析	刘新军,王淑娟,刘程,范莉茹,付翠轻,齐堃,宿文康(1268)
淄博市城区臭氧超标期间的VOCs污染特征与来源解析	王帅,王秀艳,杨文,王雨燕,白瑾丰,程颖(1277)
淄博市夏季城区与背景点VOCs污染特征比较	秦涛,徐勃,王信梧,李丽明,杨文,王晓丽,耿春梅(1286)
四川省餐饮源挥发性有机物组分特征和清单	钱骏,韩丽,陈军辉,王斌,姜涛,徐晨曦,李英杰,王成辉,王波(1296)
餐饮源气相与颗粒相多环芳烃排放特征	李源速,吴爱华,童梦雪,栾胜基,李骞(1307)
堆肥厂不同工作区空气真菌的多样性与群落结构	于奥园,邢礼军,孙兴滨,仇天雷,王旭明,高敏(1315)
城市扬尘污染主要成因与精准治尘思路	李廷昆,冯银厂,毕晓辉,张裕芬,吴建会(1323)
黄河干流水质评价与时空变化分析	刘彦龙,郑易安(1332)
典型山地城市河流营养元素空间分布特征及影响因素分析:以重庆市清水溪为例	王超,叶秋,贾伯阳,何文战,党超军,黄焱,杜浪(1346)
三峡库区支流的河-湖两态及其对沉积物不同形态磷含量的影响	黄伟,张研,罗晓佼,张磊(1356)
派河及其支流溶解性有机质分子组成特征	詹亚,尹浩,冯景伟,冯艾荣,胡艳云,张刘,郑刘根(1365)
粤港澳大湾区典型潮间带环境多介质中Cd形态空间分布特征及其影响因素	崔新月,莫武秋,廖建波(1375)
骆马湖及主要入湖河流表层水体中抗生素的赋存特征及风险评价	龚润强,赵华璋,高占啟,胡冠九,卜元卿,张圣虎,邱慧(1384)
宁夏第三排水沟中抗生素的污染特征与生态风险评估	李富娟,高礼,李凌云,郑兰香,陶红,杨桂钦(1394)
百年以来北方湖泊沉积物PAHs的变化特征及其对人类活动的响应	龚雄虎,赵中华,丁琪琪,张路,姚书春,薛滨(1404)
长江流域河流和湖库的浮游细菌群落差异	胡愈忻,张静,黄杰,段春建,李天翠,刘威,王英才,胡圣(1414)
河套平原灌溉间隙期乌梁素海水体细菌群落结构特征	史玉娇,李文宝,张博尧,姚国旺,史小红(1424)
不同空间尺度的景观结构对袁河浮游细菌群落的影响	舒旺,王鹏,丁明军,张华,黄高翔,聂明华(1434)
鄱阳湖白鹤保护区微塑料表面微生物群落结构特征	刘淑丽,简敏菲,邹龙,胡启武(1447)
微塑料对变形杆菌生物膜生长发育的影响	陶辉,戚怡婷,于多,杨兰,顾颖,厉彦辉(1455)
乌梁素海低密度微塑料聚合物沉降规律	刘禹,史小红,张生,郝若男,孙标,赵胜男(1463)
老化前后微塑料对富里酸的吸附	宋亚丽,俞娅,郝磊,汪华,朱文芳(1472)
天津市滨海河流N、O ₃ 扩散通量及控制因子	汤梦瑶,胡晓康,王洪伟,王云仓,常素云,王松庆,钟继承(1481)
铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放及微生物群落的影响	陈鑫童,郝庆菊,熊艳芳,胡剑,江长胜(1492)
降雨径流污染风险等级识别与优化方法	齐小天,张质明,赵鑫,胡文翰,刘迪(1500)
基于贝叶斯网络的给水管网消毒副产物生成因素分析	江杉杉,王臻宇,高权,杨愿愿,高方舟,胡佩,应光国(1512)
聚硫代酰胺修饰活性炭对Au(Ⅲ)的选择性吸附效果与机制	赵文金,张顺,安晓强,兰华春,刘会娟,曲久辉(1521)
F/M对活性污泥微生物生态网络的影响	张冰,孙展翔,文湘华(1529)
城乡融合区土壤元素地球化学特征与源解析:以天府新区青龙片区为例	刘书准,王德伟,施泽明,唐亮,章凤英,廖程,李晓雨,徐文斌(1535)
基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估	王蕊,陈楠,张二喜(1546)
湖南锡矿山周边土壤-农作物系统镉迁移转化特征及污染评价	张龙,宋波,黄凤艳,肖乃川,顿梦杰(1558)
生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土土壤中重金属的阻控效应	杨士,刘祖文,龙培,毕永顺,林苑,左华伟(1567)
溶解性有机质强化棉花修复镉污染土壤	闵涛,罗彤,陈丽丽,茹思博,李俊华(1577)
铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对镉和砷的吸附机制	连斌,吴骥子,赵科理,叶正钱,袁峰(1584)
不同冬小麦品种镉富集转运及离子组特征差异	刘畅,徐应明,黄青青,陶雪莹,王林,孙约兵,赵立杰(1596)
镉胁迫下不同小麦品种对镉的积累特性	任超,任成仲,王浩,朱利文,李竞天,杜倩倩,李萍(1606)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型对土壤细菌群落多样性的影响	刘坤和,薛玉琴,竹兰萍,徐飞,朱志豪,张拓,张富斌(1620)
蚯蚓/钾锰改性生物炭对As污染红壤中细菌多样性和群落结构的影响	苏倩倩,李莲芳,朱昌雄,叶婧,刘雪,耿兵,田云龙,黄晓雅(1630)
DA-6和EDDS施用对龙葵生长、Cd吸收和土壤细菌群落结构的影响	罗洋,孙丽,刘方,任军,郭金梅,闫修民(1641)
地膜覆盖对农田土壤养分和生态酶计量学特征的影响	胡志娥,肖谋良,王双,童瑶瑶,鲁顺保,陈剑平,葛体达(1649)
增温和增雨对黄土丘陵区撂荒地土壤呼吸的影响	王兴,钟泽坤,朱玉帆,王佳懿,杨改河,任成杰,韩新辉(1657)
秸秆还田、地膜覆盖及施氮对冬小麦田N ₂ O和N ₂ 排放的影响	彭毅,李惠通,张少维,阳婷,王筱斐,周春菊,王林权(1668)
基于Meta分析的不同生产条件下秸秆还田对土壤氮挥发的影响	赵政鑫,王晓云,田雅洁,王锐,赵青,蔡焕杰(1678)
施肥对农田土壤抗生素抗性基因影响的整合分析	冉继伟,肖琼,黄敏,蔡岸冬,张文菊(1688)

郑州市典型污染过程 PM_{10} 中重金属浓度、来源及健康风险评估

翟诗婷¹, 王申博¹, 张栋¹, 赵孝因¹, 杨洁茹¹, 刘洋², 陈红阳², 张瑞芹^{2,3,*}

(1. 郑州大学化学学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001; 3. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001)

摘要: 颗粒物中重金属元素可对人体健康造成不利影响, 粒径越小危害越大。利用在线重金属观测仪于2021年1月7~25日在郑州市连续测定 PM_{10} 中 Al、Si、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ba、Pb 和 Cd 共16种重金属元素。结果表明, 观测期间 $\rho(K)$ 的浓度最高 ($0.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。根据污染物浓度和气象特征, 将观测期间划分为清洁日、沙尘日和霾日。大气 PM_{10} 中重金属污染特征和健康风险评估在不同污染过程下的贡献不同。利用美国 EPA 健康风险评估法评估重金属的健康风险, 采用富集因子法和正定矩阵因子模型 (PMF) 解析重金属来源, 并利用浓度权重轨迹分析法 (CWT) 和后向轨迹法对传输的影响进行评估。结果表明在不同污染过程下 Zn、As、Se、Pb 和 Cd 的富集因子超过100, 均受人类活动影响较大。在观测期间重金属主要来源为工业源、燃煤/生物质源、机动车源和扬尘源。将健康风险结果代入 PMF 分析发现, 在清洁日、沙尘日和霾日期间工业源是致癌与非致癌健康风险的主要贡献源, 且本地区 PM_{10} 中重金属元素对成人的致癌风险超过对儿童的致癌风险。通过 CWT 和后向轨迹法发现区域传输是影响本地健康风险的主要因素之一。

关键词: PM_{10} ; 重金属元素; 健康风险; 源解析; 区域传输

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)03-1180-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202107001

Concentration, Source, and Health Risk Assessment of PM_{10} Heavy Metals in Typical Pollution Processes in Zhengzhou

ZHAI Shi-ting¹, WANG Shen-bo¹, ZHANG Dong¹, ZHAO Xiao-nan¹, YANG Jie-ru¹, LIU Yang², CHEN Hong-yang², ZHANG Rui-qin^{2,3,*}

(1. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Heavy metal elements in particulate matter can cause adverse effects on human health, and the smaller the particle size, the greater the harm. A total of 16 heavy metal elements (Al, Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ba, Pb, and Cd) in PM_{10} were continuously determined by an online heavy metal observation instrument in Zhengzhou city from January 7 to 25, 2021. The results showed that $\rho(K)$ concentration was the highest during the observation period ($0.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). According to pollutant concentration and meteorological characteristics, the observation period was divided into clean days, dust days, and haze days. The contribution of heavy metal pollution characteristics and health risk assessment in atmospheric PM_{10} was different under different pollution processes. The US EPA health risk assessment method was used to assess the health risks of heavy metals, and the enrichment factor method and positive matrix factorization (PMF) were used to analyze the sources of heavy metals. The influence of the transmission was evaluated by using the concentration-weighted trajectory (CWT) method and the backward trajectory method. The results show that the enrichment factors of Zn, As, Se, Pb, and Cd were more than 100 under different pollution processes, which were greatly affected by human activities. During the sampling period, the main sources of heavy metals were industrial sources, coal/biomass sources, motor vehicle sources, and dust sources. The results of the health risk assessment were substituted into PMF analysis, and it was found that industrial sources were the main contributing sources of carcinogenic and non-carcinogenic health risks during cleaning days, dust days, and haze days, and the carcinogenic risk of heavy metal elements in PM_{10} in this region for adults exceeded that for children. CWT and backward trajectory methods revealed that regional transmission was one of the main factors affecting local health risks.

Key words: PM_{10} ; heavy metal elements; health risks; source analysis; regional transport

颗粒物 (PM) 由于具有较大的比表面积, 在大气中停留时间长, 输送距离远, 且表面能吸附大量的重金属元素、多环芳烃和细菌等有毒有害物质, 严重危害人类健康和全球气候, 受到国内外学者广泛关注^[1-5]。吸附在颗粒物上的重金属元素可以通过呼吸进入人体支气管和肺泡, 并且可能在肝脏器官内参与血液循环。有研究表明 V 会造成体内 DNA 受损, 导致人体患癌^[6]; Cr(VI) 会使血液中某些蛋白质沉淀, 长期与其接触能引起呼吸道炎症并诱发肺癌^[7]; Pb 对人体的影响是全身性的和多器官性的,

即使长时间接触低浓度的铅也能导致免疫系统受损^[8]。

与细颗粒 ($PM_{2.5}$) 相比, 亚微米 (PM_{10}) 颗粒在肺部停留的时间更长, 并且可从肺部直接进入人体血液循环, 引起更多的肺部炎症^[9]。Penttinen 等^[10]通过流行病学研究也证实, 颗粒物 $PM_{0.01-0.1}$ 、 $PM_{0.1-1}$ 和

收稿日期: 2021-07-01; 修订日期: 2021-08-25

基金项目: 郑州市大气攻关项目 (20200321A); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212403)

作者简介: 翟诗婷 (1998~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气污染研究与控制, E-mail: zzzshiting@163.com

* 通信作者, E-mail: rqzhang@zzu.edu.cn

$PM_{2.5}$ 粒径等因素与冠心病的危险度呈负相关,进一步说明颗粒物粒径越小,毒性越大. 有学者通过对大气颗粒物毒理学相关研究发现,粒径小于 $1\ \mu m$ 以下颗粒物的浓度和化学成分对人体健康影响要比 $1\ \mu m$ 以上的颗粒物更显著^[11],因为小粒径颗粒物比表面积大,更易吸附有害物质进入人体^[12]. 因此对小粒径颗粒物的成分进行健康风险评估是必要的. 有研究表明,70%左右的有害物质存在于 $PM_{2.5}$ 中,其中重金属元素和多环芳烃等物质主要附着在 $2\ \mu m$ 以下的颗粒物中^[13]. 林俊等^[14]的研究通过辐射 X 荧光光谱分析上海市郊区大气中的细颗粒和超细颗粒物时发现,V、Cr、Mn、Ni、Zn、Cu、Pb、Cl 和 S 等元素主要富集在 $0.1\sim 1\ \mu m$ 颗粒物中. Guo 等^[15]的研究对西南冶炼区大气颗粒物中重金属的分布及其健康风险进行调查时发现,Cu、Pb 和 Zn 元素主要富集在亚微米颗粒中. 综上,开展 PM_{10} 上重金属的健康风险评估,对空气质量评估具有重要意义.

郑州市作为中原地区发展迅速的城市之一,也是京津冀大气污染的传输通道城市,近年来经济和交通发展不断提升,根据以往对颗粒物中重金属的研究发现^[16,17],主要针对 $PM_{2.5}$ 进行研究. 然而郑州市缺乏高时间分辨率的 PM_{10} 重金属研究,基于不同污染过程下 PM_{10} 重金属健康风险的研究更少. 因此本研究利用在线重金属观测仪对郑州市冬季 PM_{10} 进行采集和分析,不仅分析了郑州市大气 PM_{10} 中 16 种重金属元素的污染特征,还应用富集因子法和 PMF 源解析法对它们的来源进行分析,并应用美国环保署的健康风险评价法分析在清洁日、沙尘日和霾日不同污染过程下的重金属健康风险结果,将其与 CWT 和后向轨迹法相结合,针对重金属健康来源进行分析. 在深入了解 PM_{10} 中重金属元素在不同污染过程下的污染特征及健康风险的基础上,解析出郑州市 PM_{10} 重金属造成健康风险的主要贡献源和影响本地健康风险的原因. 本研究的目的在于完善郑州市在颗粒物中重金属研究方面的不足,以期对郑州市重金属污染的治理提出建议,并且为制定居民的健康指南做出一定的贡献.

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

本研究于 2021 年 1 月 7~25 日进行连续观测,采样地点位于郑州大学新校区($34.48^{\circ}N$, $113.31^{\circ}E$)资源与材料协同创新中心六楼楼顶(距离地面 20 m). 观测平台较为开阔,周围无任何高大建筑物遮挡,适宜进行颗粒物的采集. 观测场地距离郑州西

四环约 500 m,北距连霍高速约 2 km.

1.2 采样仪器

1.2.1 金属在线分析仪

采用 Xact-625 型在线环境空气金属分析仪检测 PM_{10} 中重金属元素浓度. 该仪器可使用不同的粒径切割器来实现对不同粒径范围的颗粒物进行分析,包括总可吸入颗粒物(TSP)、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_1 . 采样流量为 $16.7\ L\cdot min^{-1}$,样气通过采样管内加热后穿过滤纸带. 使用能量色散 X 射线荧光法(ED-XRF)对大气颗粒物中的元素含量进行无损分析. 样品斑点随滤带移动至装有 X 光管和检测器的检测模块内,X 光管持续照射样品,通过检测器对样品产生的荧光光子进行检测,从而得到该样品斑点内各元素的含量(单位:ng). 通过检测样品中的各金属元素含量除以采样体积,从而得到该样品的各元素浓度信息. 检测结果的浓度单位为 $ng\cdot m^{-3}$,检测结果的时间标为该样品的采样开始时间. 为保证数据正常,定期会对该仪器进行气密性实验、流量校准、空白实验以及滤波器的校准. 仪器可检测 30 余种元素,本文根据采样点实际情况,选取了 PM_{10} 中 Al、Si、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ba、Pb 和 Cd 共 16 种元素用于数据分析. 具体仪器原理和质控措施分别参考文献[18,19].

1.2.2 污染物和气象观测仪器

使用美国热电公司 Model 1400a 和 Model 1405 仪器监测环境大气中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} . 使用武汉易谷自动气象站监测气象参数,包括气温、湿度和风速等.

1.3 分析方法

1.3.1 富集因子法

应用富集因子法分析 PM_{10} 中金属元素的富集情况,作为判断人为源与自然源对颗粒物中该元素含量的贡献水平. 其表达式为:

$$EF = (C_i/C_R)_{\text{气溶胶}} / (C_i/C_R)_{\text{地壳}} \quad (1)$$

式中, $(C_i/C_R)_{\text{气溶胶}}$ 为气溶胶中元素 i 和参比元素 R 的质量浓度 ($ng\cdot m^{-3}$); $(C_i/C_R)_{\text{地壳}}$ 为土壤背景中元素 i 和参比元素 R 的质量浓度 ($ng\cdot m^{-3}$), EF 为富集系数, $EF < 1$,说明这些元素来源于地壳; EF 介于 1 和 10 之间,则该元素受到自然源与人为源的影响; $EF > 10$,表明该元素主要受到人为源的影响;参比元素通常选择地壳中人为污染小、化学性质稳定、挥发性低且广泛存在的元素. 地壳元素含量选择河南省 A 层土壤元素背景值的算术平均值作为参考值,并选择 Al 作为参比元素^[20].

1.3.2 来源解析

正定矩阵因子分解模型(PMF)广泛应用于环

境空气质量数据的分析,是一种多变量因子分析方法,该方法将样本数据矩阵 X_{ij} 分解为两个矩阵,分别为源成分谱矩阵 F_{kj} 和源贡献矩阵 G_{ik} , E_{ij} 为样本的观测值与模拟值之间的残差矩阵,具体表示方法如下^[21]:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \cdot F_{kj} + E_{ij} \quad (2)$$

通过寻求最小目标函数 Q 的值,确定污染源成分谱矩阵 F_{kj} 和污染源贡献矩阵 G_{ik} ,获得解析结果:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (e_{ij}/\sigma_{ij})^2 \quad (3)$$

式中, e_{ij} 为第 i 个样本数据中第 j 个组分观测值与模拟值的残差, σ_{ij} 为第 i 个样本数据中第 j 个组分不确定性。

1.3.3 健康风险评价方法

吸附在颗粒物上的有害重金属主要以呼吸暴露途径进入人体,故本研究只考虑呼吸途径造成的人群健康风险,包括 Al、V、Cr(VI)、Mn、Ni、As、Cd、Ba 和 Pb 的非致癌效应和致癌效应。其中 Cr(III) 元素毒性远小于 Cr(VI)^[22],且 US EPA 及我国环境大气标准均以大气 Cr(VI) 作为标准限值依据,所以健康风险评价中不能以 PM_{10} 中 Cr 总量代入公式。本文参考 Brown 等^[23] 研究中 Cr(VI) 浓度占 Cr 总浓度比例,选取 1/6 作为 Cr(VI) 比例转化系数。

本研究利用 US EPA 推荐的风险评估模型计算儿童和成人吸入 PM_{10} 中重金属而产生的非致癌风险和致癌风险,该模型主要涉及暴露评估和风险表征^[24,25]。计算公式如下。

非致癌风险:

$$ADC_i = c_i \times ET \times EF \times ED/AT \quad (4)$$

$$HQ_i = \frac{ADC_i}{RfC \times 1000 \mu g \cdot mg^{-1}} \quad (5)$$

$$HI = \sum HQ \quad (6)$$

式中, ADC_i 表示元素 i 的日均暴露浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$); c_i 表示大气细颗粒物中重金属元素的质量浓度均值 ($\mu g \cdot m^{-3}$); ET 为暴露时间 ($h \cdot d^{-1}$), 采用 $24 h \cdot d^{-1}$; EF 为暴露频率 ($d \cdot a^{-1}$), 采用 $180 d \cdot a^{-1}$; ED 为暴露年限 (儿童 6 a, 成人 24 a); AT 为平均暴露时间 ($ED \times 365 d \cdot a^{-1} \times 24 h \cdot d^{-1}$); HQ 为重金属元素 i 的非致癌风险^[26,27]; RfC 为重金属元素的参考剂量 ($mg \cdot m^{-3}$), 本研究中采用的 RfC 参考值如表 1 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。

致癌风险:

$$LADC_i = c_i \times ET \times EF \times ED/AT \quad (7)$$

$$R_i = LADC_i \times IUR \quad (8)$$

$$CR = \sum R_i \quad (9)$$

式中, $LADC_i$ 表示元素 i 的日均暴露浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$); c_i 表示大气细颗粒物中重金属元素的质量浓度均值 ($\mu g \cdot m^{-3}$); ET 为暴露时间 ($h \cdot d^{-1}$), 采用 $24 h \cdot d^{-1}$; EF 为暴露频率 ($d \cdot a^{-1}$), 采用 $180 d \cdot a^{-1}$; ED 为暴露年限 (儿童 6 a, 成人 24 a); 本研究选取该地区一般人群预期寿命 (70 a); AT 为平均暴露时间 ($70 a \times 365 d \cdot a^{-1} \times 24 h \cdot d^{-1}$); R_i 代表重金属元素 i 的终身致癌风险^[26,27]; IUR 代表重金属元素的单位浓度呼吸风险 ($\mu g \cdot m^{-3}$)⁻¹, 本研究中采用的 IUR 参考值如表 1 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} (一百万人群中发生 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 1 不同重金属元素的 RfC 参考值和 IUR 取值

金属元素	致癌风险		非致癌风险	
	IUR/ ($\mu g \cdot m^{-3}$) ⁻¹	文献	RfC/ $mg \cdot m^{-3}$	文献
Al			5.0E-03	[29]
V	8.3E-03	[29]	1.0E-04	[28]
Cr(VI)	8.4E-02	[29]	1.0E-04	[29]
Mn			5.0E-05	[29]
Ni	2.4E-04	[29]	1.4E-05	[30]
As	4.3E-03	[29]	1.5E-05	[31]
Cd	1.8E-03	[29]	1.0E-05	[32]
Ba			5.0E-04	[33]
Pb	8.0E-05	[29]		

1.3.4 后向轨迹法

本研究利用 TrajStat 软件^[34] 提供的 Angle Distance 算法^[35] 对气团轨迹进行分组聚类, 判断不同时间段受点的主导气团方向与污染物的潜在来源, 通过计算每条轨迹与聚类时平均轨迹的空间相异度 (SPVAR) 和总空间方差 (TSV)^[36] 判断聚类数量。最终选取 TSV 第二次迅速增大之前的分类结果, 其原理为: 最初几步分类的 TSV 迅速增加, 之后缓慢增加; 当类别分到一定数目后, TSV 又迅速增大, 说明此次合并已经非常不相似, 分类合并结束; 此次合并之前的各类即为分类结果。求出这几类的平均轨迹, 即代表该目标点在分析期内的主要气流轨迹类型。

1.3.5 浓度权重轨迹分析法

浓度权重轨迹分析法 (CWT) 是一种网格化识别源区的方法^[37], 通过计算源区格网 (i, j) 的平均

权重浓度(C_{ij})来分析其对目标格网的污染贡献:

$$C_{ij} = \left(\sum_{l=1}^M C_i \tau_{ijl} / \sum_{l=1}^M \tau_{ijl} \right) \cdot W_{ij} \quad (10)$$

式中, C_{ij} 为网格(i, j)的平均权重浓度, l 为网格(i, j)内第 l 条轨迹, M 为网格(i, j)内轨迹数, C_i 为轨迹 l 经过网格(i, j)时受点的健康风险, τ_{ijl} 为轨迹 l 在网格(i, j)的停留时间。

2 结果与讨论

2.1 重污染过程分析

图1显示2021年1月7~25日观测期间,郑州市PM₁₀、PM_{2.5}和气象因子变化时间序列。1月11日12:00至17日02:00期间,郑州市受到全国范围的沙尘影响,风速较大且相对湿度较低。期间首要

污染物是PM₁₀, 并且 $\rho(\text{PM}_{10})$ 平均值为271.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过国家二级标准限值150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的1.8倍, 所以将该过程定义为沙尘日。1月19日06:00至25日23:00期间, 首要污染物是PM_{2.5}, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值为135.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过PM_{2.5}国家二级标准限值75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的1.5倍。期间风速较小, 相对湿度平均值>50%, 将此过程定义为霾日。其余过程则为清洁日, 天数约6 d, 且 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{PM}_{10})$ 在该过程平均值分别为30.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和77.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均小于国家二级标准限值。综上, 基于观测期间污染物浓度和气象特征, 根据文献中分类方法和气象报告进行验证^[38,39], 可将观测期间划分为清洁日、沙尘日和霾日。

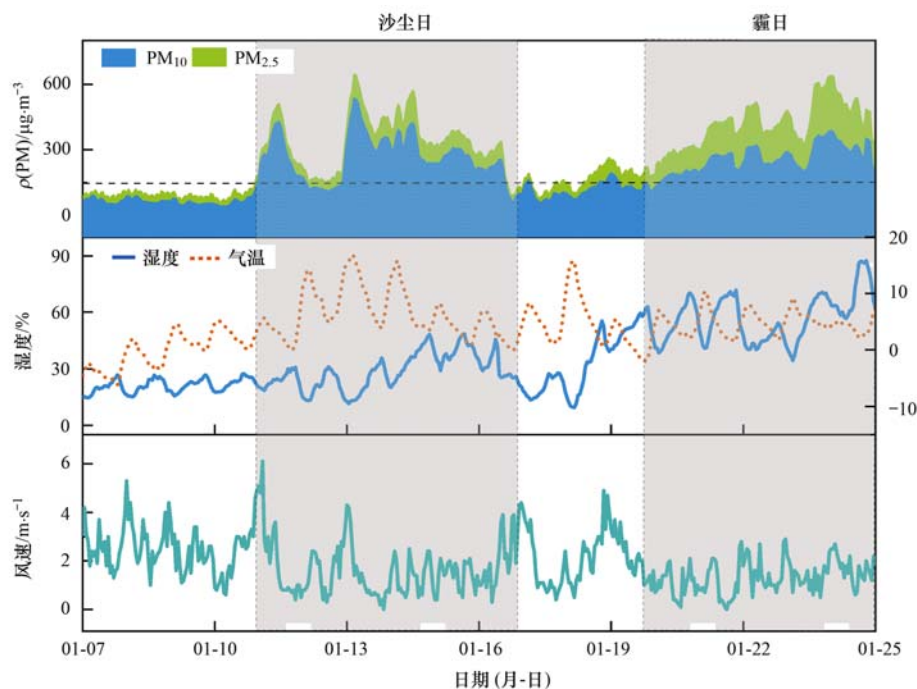


图1 2021年观测期间PM₁₀、PM_{2.5}和气象参数(气温、湿度、风速)时间变化序列

Fig. 1 Time series of PM₁₀, PM_{2.5}, and meteorological parameters (air temperature, humidity, and wind speed) during the observation period in 2021

2.2 元素浓度特征

表2列出了清洁日、沙尘日、霾日和观测期间PM₁重金属元素浓度平均值及其标准偏差, 并通过富集因子法进行计算以探究不同污染过程下元素浓度特征及来源影响。在清洁日期间, Mn、Cu和Pb属于中度富集, Zn、As、Se和Cd等元素富集因子大于100, 属于重度富集, 受人为源影响大。值得注意的是, $\rho(\text{As})$ 在清洁日平均值为11.4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别超出世界卫生组织(6.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)和环保部标准GB 3095-2012(6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)限值的1.7倍和1.9倍, 说明在清洁日期间大气中重金属仍可对居民健康造成影响。对比清洁日发现, Ni和Cr在沙尘日和霾日中由

轻度富集转向了中度富集, 而Pb在沙尘日和霾日中均属于重度富集, Cu在沙尘日是重度富集, 在霾日中则是中度富集, Pb和Cu主要来自机动车排放^[40]。说明在沙尘日和霾日期间机动车造成的污染较明显。

在总观测过程中 $\rho(\text{K})$ 最高为0.62 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其次是Fe、Al、Zn和Si等, 其他痕量元素浓度较低。对比2014年郑州市冬季PM₁中各元素浓度, As和Mn元素出现明显地上升, 其中As是燃煤源的标志元素^[41], Mn元素除受地壳土壤源的影响外, 与工业源也密切相关^[42,43], 说明近年来郑州市工业源排放造成的污染较为明显。其他痕量元素浓度如Al、K、

Ca、Cr、Zn、Ba 和 Pb 的总体浓度平均值相较于 2014 年分别下降 57%、27%、93%、88%、64%、95% 和 85%,表明政府近几年来对环境污染治理方面做的工作得到了成效.

表 2 清洁日、沙尘日和霾日下郑州市 PM₁ 中元素浓度和富集因子对比¹⁾

元素	清洁日		沙尘日		霾日		总观测时段		2014 年郑州 ^[44]	
	均值 ± 标准差	EF	均值 ± 标准差	EF	均值 ± 标准差	EF	均值 ± 标准差	EF	均值 ± 标准差	EF
Al	211.6 ± 129.9	1	221.8 ± 214.4	1	345.8 ± 161.9	1	262.3 ± 180.7	1	609.8 ± 252.7	1
Si	21.5 ± 52.6		215.8 ± 276.4		20.2 ± 33.8		78.6 ± 178.6			
K	3 230.6 ± 301.9	5.4	593.6 ± 337.1	9.5	929.6 ± 335	9.6	618.8 ± 412.5	8.4	847.0 ± 512.0	4.9
Ca	22.5 ± 21.1	0.5	95.7 ± 65.1	1.9	29.4 ± 19.5	0.4	46.6 ± 50.6	0.8	703.8 ± 560.9	5
V	0.1 ± 0.07	0.4	0.2 ± 0.18	0.8	0.14 ± 0.1	0.3	0.2 ± 0.1	0.5	2.2 ± 1.4	2.9
Cr	1.9 ± 5.3	9.6	6.3 ± 6.2	30.9	7.1 ± 8.2	22.2	5 ± 7.1	20.8	42.7 ± 42.3	76
Mn	27.4 ± 24.8	14.7	79.3 ± 88.1	40.6	48.9 ± 34.9	16	50.4 ± 58.1	21.8	22.9 ± 16.1	4.3
Fe	166.1 ± 137.5	1.8	567.2 ± 542.4	5.8	359.5 ± 192.9	2.3	353.6 ± 364.3	3	370.6 ± 259.9	1.4
Ni	0.6 ± 0.5	6.6	2.1 ± 1.7	23.3	2.1 ± 1	15	1.6 ± 1.3	14.7		
Cu	6 ± 7.2	83	19 ± 26.2	251.6	7.3 ± 5.2	61.6	10.3 ± 16.2	115.2	10.7 ± 14.6	51.4
Zn	39.6 ± 30.3	167	100.4 ± 86.3	403.9	98.9 ± 38.2	255	78.7 ± 62.1	267.6	218.3 ± 232.3	319.4
As	11.4 ± 4.1	317	13.8 ± 5	368.6	16.2 ± 4.6	277	13.8 ± 5	311.5	11.7 ± 11.1	132.3
Se	2.2 ± 3	2 378	3.2 ± 2.4	3 292	7.2 ± 3.2	4 764	4.3 ± 3.7	3 724.5	7.8 ± 8.2	2 919.9
Ba	0.8 ± 3.2	0.6	1.1 ± 1.8	0.7	0.9 ± 1.1	0.4	0.9 ± 2.2	0.5	18.4 ± 9.6	4.3
Pb	6.4 ± 10.1	77.4	16.3 ± 17.3	187.6	20.2 ± 13.9	149	14.3 ± 15.1	138.4	96.5 ± 99.3	402.9
Cd	2 ± 1.4	6 321	2 ± 1.4	6 060	1.5 ± 0.7	3 041	1.8 ± 1.2	4 719.3	2.5 ± 2.7	2 714.0

1) 均值 ± 标准差单位为 ng·m⁻³

2.3 PMF 源解析

使用 PMF 5.0 解析郑州市观测期间大气 PM₁ 中元素的污染源贡献,模型选取的元素浓度包括 Al、Si、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Ba 和 Pb 这 16 种元素,通过 PMF 软件输入 3~6 个因子数目得到 Q 值以及比较源谱差异,确定了选取 4 个特征因子作为源解析的结果,各贡献源的因子如图 2 所示,因子 1 中载荷较高的是 Cd、

As、V、Cr 和 Ni 等元素,其中 Cd 和 As 来源于冶炼和某些工业源排放^[45,46],Ni 和 V 来自电厂或各类工业燃油过程^[47],Cr 可能来自高温的熔炼过程^[48],所以因子 1 定义为工业源. 因子 2 中 Se、Pb 和 K 元素载荷较高,其中 Se 是燃煤的指示物^[49],Pb 一般来自于燃煤源或机动车排放^[40],K 元素常用作生物质燃烧的标志物,因此将因子 2 定义为混合源,包括燃煤和生物质燃烧等. 因子 3 中 Mn、Fe、Cu、Zn 和

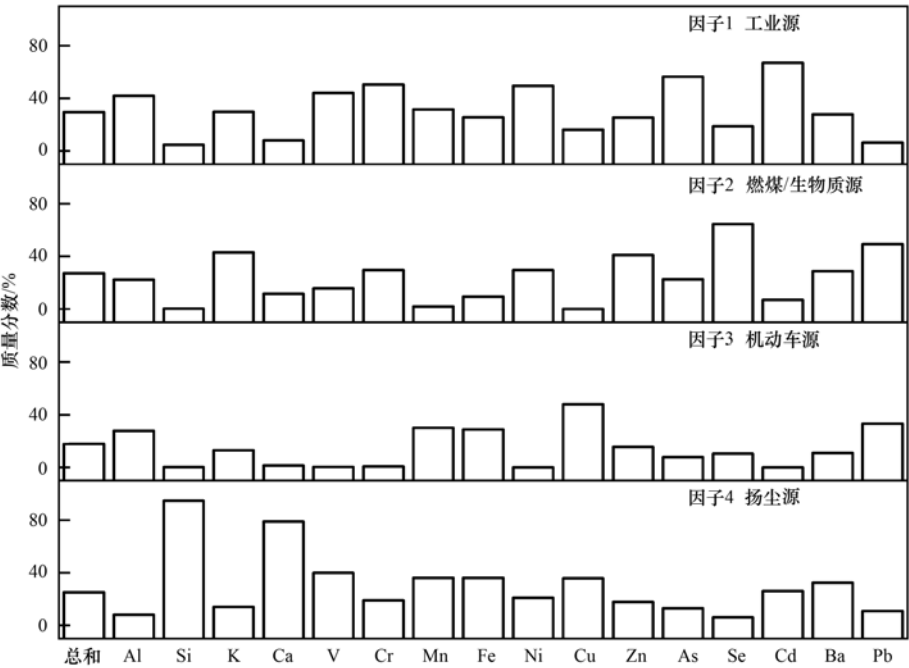


图 2 PMF 源解析因子谱图

Fig. 2 Factor profiles identified by PMF model

Pb 等元素载荷量较高,其中 Cu 是机动车排放的特征元素^[50],其他元素可能来源于汽车中汽油燃烧、汽车部件中轮胎以及刹车片磨损等^[51],所以因子 3 可以定义为机动车源.因子 4 中 Si 和 Ca 等元素载荷量很高,且 Ca 的富集因子 <10,说明该元素主要来源于地壳源,因此因子 4 主要反映为扬尘源.源解析结果表明工业源对 PM₁ 中金属元素贡献值较高,其累积贡献值为 29%,燃煤/生物质源、机动车源和扬尘源的累积贡献值别是 27%、18% 和 25%.

2.4 健康风险评估

根据美国环境保护局对人类致癌物的分类标准可知,重金属元素中 Al、V、Cr(VI)、Mn、Ni、As、Cd、Ba 和 Pb 具有非致癌或是致癌健康效应^[52].采用健康风险评估模型对其分污染类型进行计算,以探究不同污染过程下 PM₁ 中重金属对成人及儿童的健康影响.其中参考值如吸入参考浓度(RfC)和

吸入单位风险(IUR)的计算值见表 1.

由表 3 可知清洁日中儿童吸入 PM₁ 元素的致癌风险均低于预防标准(10^{-6}),但是 Cr(VI) 与 As 对成人的致癌风险超过 10^{-6} .此外,清洁日中微量元素致癌风险的总和,儿童(1.57×10^{-6})和成人(6.28×10^{-6})都高于预防标准.由表 3 可知在沙尘日和霾日中 Cr(VI) 和 As 对儿童和成人的致癌风险都超过 10^{-6} ,对儿童和成人致癌风险的总和同样超过 10^{-6} ,都高于预防标准,说明在清洁日、沙尘日和霾日期间对儿童和成人均具有潜在的致癌风险.

同时颗粒物 Al、V、Cr(VI)、Mn、Ni、As、Cd 和 Ba 对儿童和成人的非致癌健康风险在不同类型下均低于安全限值,即危害商(HQ) < 1.这些微量元素总和分别约为 0.38、0.7 和 0.6,表明在清洁日、沙尘日和霾日中非致癌风险较小.

表 3 清洁日、沙尘日和霾日 PM₁ 中重金属的致癌和非致癌健康风险

Table 3 Carcinogenic and non-carcinogenic health risks of heavy metals in PM ₁ on clean days, dust days, and haze days											
清洁日	致癌风险		非致癌风险 儿童/成人	沙尘日	致癌风险		非致癌风险 儿童/成人	霾日	致癌风险		非致癌风险 儿童/成人
	儿童	成人			儿童	成人			儿童	成人	
Al			1.01×10^{-2}	Al			1.06×10^{-2}	Al			1.66×10^{-2}
V	1.72×10^{-8}	6.90×10^{-8}	2.42×10^{-4}	V	3.87×10^{-8}	1.55×10^{-7}	5.43×10^{-4}	V	2.44×10^{-8}	9.75×10^{-8}	3.43×10^{-4}
Cr(VI)	4.62×10^{-7}	1.85×10^{-6}	6.42×10^{-4}	Cr(VI)	1.55×10^{-6}	6.22×10^{-6}	2.16×10^{-3}	Cr(VI)	1.74×10^{-6}	6.98×10^{-6}	2.42×10^{-3}
Mn			1.31×10^{-1}	Mn			3.80×10^{-1}	Mn			2.34×10^{-1}
Ni	2.81×10^{-9}	1.12×10^{-8}	9.74×10^{-3}	Ni	1.04×10^{-8}	4.14×10^{-8}	3.60×10^{-2}	Ni	1.04×10^{-8}	4.15×10^{-8}	3.60×10^{-2}
As	1.00×10^{-6}	4.01×10^{-6}	1.81×10^{-1}	As	1.22×10^{-6}	4.89×10^{-6}	2.21×10^{-1}	As	1.43×10^{-6}	5.74×10^{-6}	2.59×10^{-1}
Cd	7.25×10^{-8}	2.90×10^{-7}	4.70×10^{-2}	Cd	7.28×10^{-8}	2.91×10^{-7}	4.72×10^{-2}	Cd	5.70×10^{-8}	2.28×10^{-7}	3.69×10^{-2}
Ba			4.06×10^{-4}	Ba			5.22×10^{-4}	Ba			4.22×10^{-4}
Pb	1.06×10^{-8}	4.23×10^{-8}		Pb	2.69×10^{-8}	1.07×10^{-7}		Pb	3.32×10^{-8}	1.33×10^{-7}	
总和	1.57×10^{-6}	6.28×10^{-6}	3.81×10^{-1}	总和	2.93×10^{-6}	1.17×10^{-5}	6.98×10^{-1}	总和	3.30×10^{-6}	1.32×10^{-5}	5.86×10^{-1}

利用 PMF 源解析结果,分析不同污染过程下非致癌健康风险与致癌健康风险的来源贡献.由图 3(a)可知,在清洁日、沙尘日和霾日中工业源的贡献率最高,分别为 49%、43% 和 46%,其次是扬尘源(分别为 23%、27% 和 24%)和机动车源(分别为 15%、19% 和 16%),燃煤/生物质源的贡献率最少,分别为 14%、11% 和 14%.在致癌健康风险方面,由图 3(b)可知工业源同样是清洁日、沙尘日和霾日中致癌风险的主要来源,分别为 55%、53% 和 53%,其次是燃煤/生物质源(分别为 24%、26% 和 26%)和扬尘源(分别为 16%、17% 和 17%),机动车源的贡献率最少,分别为 5%、4% 和 4%.上述结果表明在郑州市冬季下工业源是导致显著的致癌风险和非致癌风险的主要污染源.

2.5 PM₁ 中重金属元素健康风险来源示踪

为揭示传输对观测期间成人和儿童重金属

健康风险的影响,利用后向轨迹方法和浓度权重轨迹分析法对健康风险进行来源分析.轨迹聚类结果如图 4 所示,不同轨迹类别下致癌和非致癌风险平均值见表 4.观测期间 4 条聚类轨迹对郑州市贡献相近.其中 1 类和 3 类西北轨迹跨区域广,由内蒙古经陕西和山西等地,气团传输导致重金属具有显著的致癌与非致癌风险;2 类偏北轨迹由陕西中北部地区经山西南部到达郑州,其带来的污染物对成人的致癌风险大于对儿童的致癌风险,且具有潜在的非致癌风险,4 类东南轨迹在河南本地由驻马店经漯河、许昌至郑州,其携带的重金属元素对于成人的致癌风险同样大于对儿童的致癌风险.

对比 4 条轨迹来看,对成人致癌风险影响最高的是轨迹 1,轨迹 2 则对儿童的致癌风险影响最高,而对比 4 条轨迹发现轨迹 2 对非致癌风险影响是最

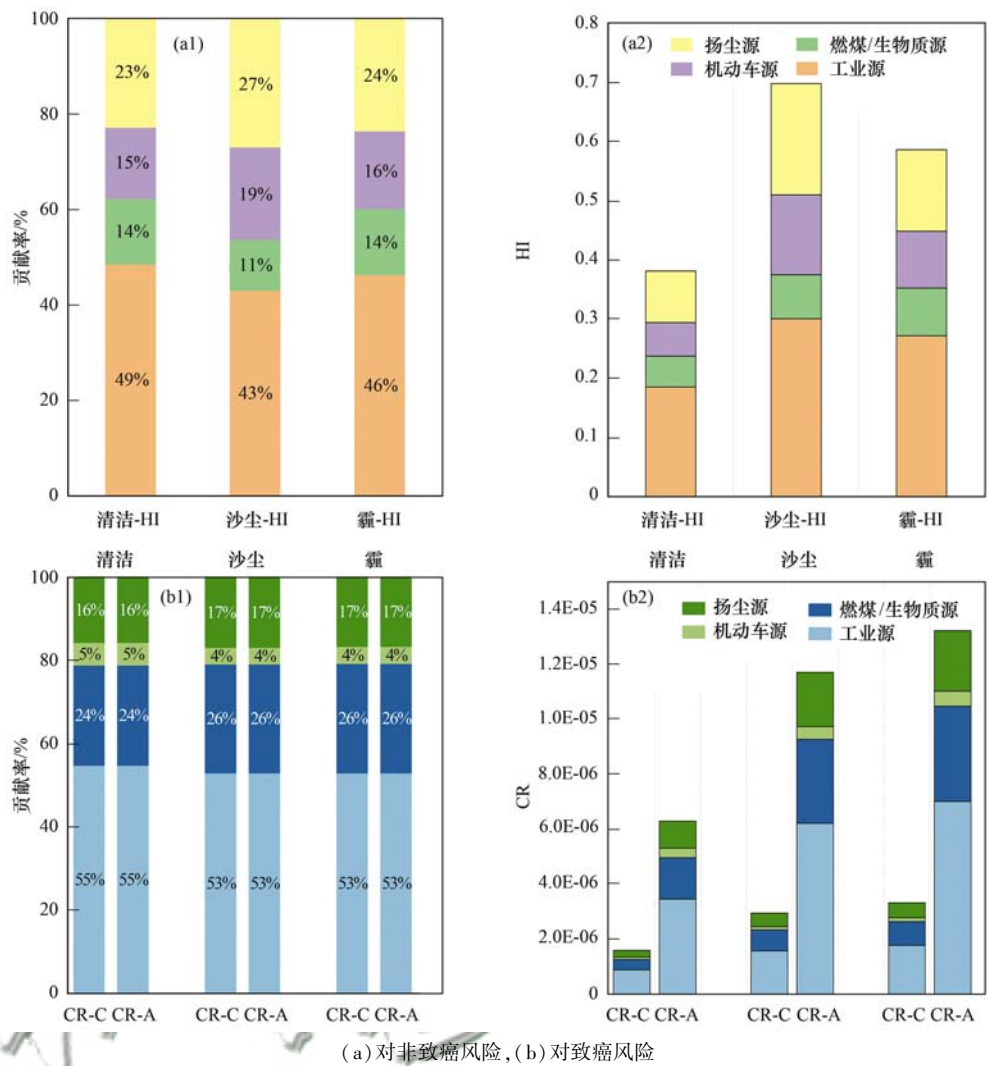


图 3 在清洁日、沙尘日和霾日期间，PM₁ 中微量元素对非致癌风险和对致癌风险的贡献率

Fig. 3 Contribution rates of trace elements in PM₁ to non-carcinogenic risk and carcinogenic risk on clean days, dust days and haze days

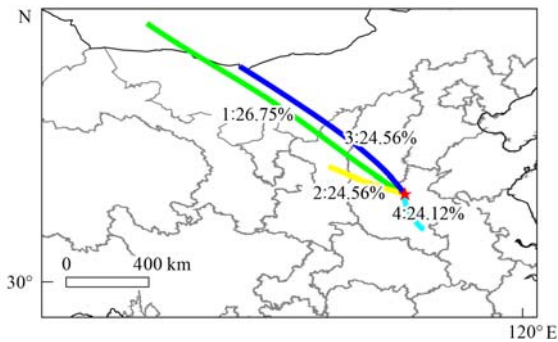


图 4 观测期间内气流后向轨迹聚类

Fig. 4 Clustering of backward trajectory of airflow during monitoring period

高的. 同样证实周边地区的健康风险传输是导致本地健康风险加大的主要原因之一.

由图 5 (a) 中潜在源分析可知, 对成人致癌风险贡献最大的地区是河南省三门峡市, 超过了 2.0×10^{-5} , 贡献的致癌风险由此地向周边地区慢慢递进下降, 其中郑州市本地对成人的致癌风险介于 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-5}$ 之间, 致癌风险较大.

由图 5 (b) 中可知, 对儿童致癌风险最大的地区同样是河南省三门峡市. 由图 5 (c) 可知, 陕西中南部地区和河南省三门峡市对于重金属的非致癌风险贡献最大, 并且超过了非致癌风险规定限值 1, 表明其非致癌风险性较大. 而其他地区小于 1, 表明非致癌风险性较小. 综上所述, 河南省西部的三门峡市和陕西中南部地区对观测期间郑州市 PM₁ 中重金属致癌和非致癌风险贡献最显著.

表 4 观测期间内轨迹类型对应的致癌与非致癌风险

Table 4 Carcinogenic and noncarcinogenic risks associated with trajectory types during the observation period

轨迹编号	致癌风险 (成人)	致癌风险 (儿童)	非致癌风险
1	5.7×10^{-6}	1.4×10^{-6}	4.6×10^{-1}
2	1.5×10^{-5}	3.7×10^{-6}	7.0×10^{-1}
3	1.0×10^{-5}	2.6×10^{-6}	5.0×10^{-1}
4	1.2×10^{-5}	2.9×10^{-6}	5.7×10^{-1}

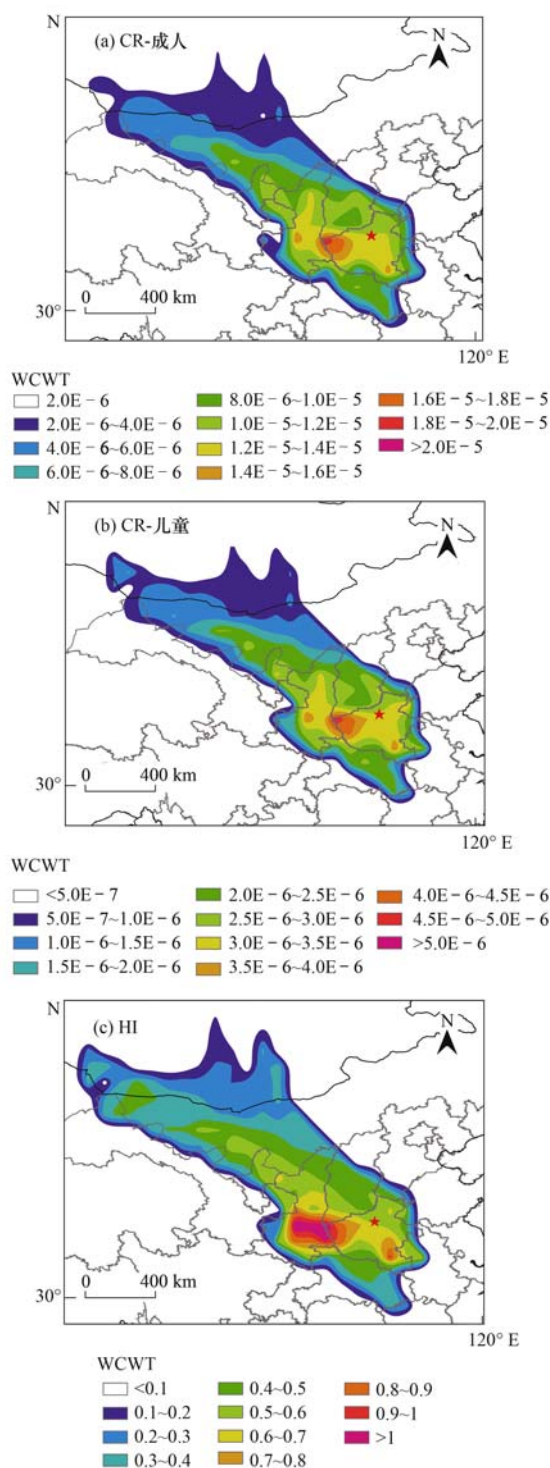


图5 基于CWT的金属元素致癌风险和非致癌风险的源区识别

Fig. 5 Source identification of carcinogenic and non-carcinogenic risks of metallic elements based on CWT

3 结论

(1)将2021年郑州市冬季观测期间分为清洁日、沙尘日和霾日,利用富集因子法确定不同污染过程下PM₁中重金属元素的特征和来源。分析发现Zn、As、Se、Pb和Cd在不同污染过程下均受到人为源贡献较大,与2014年对比As和Mn趋势上升,说明近年来工业排放贡献明显。

(2)PMF解析结果表明,观测期间PM₁中重金属元素来源分别为工业源、燃煤/生物质源、机动车源和扬尘源,其中工业源累积贡献值最高。将健康风险评估和PMF结合,结果表明在清洁日、沙尘日和霾日下,工业源对成人和儿童的非致癌风险与致癌风险最为明显,所以政府应加大对工业源的管控,以减少对本地成人和儿童的健康隐患。

(3)通过浓度权重轨迹分析法对重金属健康风险进行来源示踪,发现在观测期间内除本地影响外,西北方向是郑州市重金属健康风险的主要输送方向。其中三门峡市对儿童与成人的致癌与非致癌风险较高。

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]. *Environmental Health Perspectives*, 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 吴涛, 兰昌云. 环境中的钒及其对人体健康的影响 [J]. *广东微量元素科学*, 2004, **11**(1): 11-15.
- [9] Wu T, Lan C Y. Vanadium in environment and its harm to human health [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2004, **11**(1): 11-15.
- [10] 梁奇峰. 铬与人体健康 [J]. *广东微量元素科学*, 2006, **13**(2): 67-69.
- [11] Liang Q F. Chromium and human health [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2006, **13**(2): 67-69.
- [12] 韩磊, 张恒东. 铅、镉的毒性及其危害 [J]. *职业卫生与病伤*, 2009, **24**(3): 173-177.
- [13] Han L, Zhang H D. Toxicity and hazard of lead and cadmium [J]. *Journal of Occupational Health and Damage*, 2009, **24**(3): 173-177.
- [14] Schraufnagel D E. The health effects of ultrafine particles [J]. *Experimental & Molecular Medicine*, 2020, **52**(3): 311-317.
- [15] Penttinen P, Timonen K L, Tiittanen P, *et al.* Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics [J]. *The European Respiratory Journal*, 2001, **17**(3): 428-435.

- [11] 徐鹏. 北京城区亚微米气溶胶特征及其有机气溶胶的来源解析[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [12] 丁剑, 张剑波. 颗粒物中粗细粒子的毒性比较[J]. 环境与健康杂志, 2006, **23**(5): 466-467.
Ding J, Zhang J B. Comparison of toxicity between coarse and fine particles[J]. Journal of Environment and Health, 2006, **23**(5): 466-467.
- [13] 向丽, 李迎霞, 史江红, 等. 北京城区道路灰尘重金属和多环芳烃污染状况探析[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 159-167.
Xiang L, Li Y X, Shi J H, *et al.* Investigation of heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in street dusts in urban Beijing[J]. Environmental science, 2010, **31**(1): 159-167.
- [14] 林俊, 刘卫, 李燕, 等. 上海市郊区大气细颗粒和超细颗粒物中元素粒径分布研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 982-987.
Lin J, Liu W, Li Y, *et al.* Elemental size distribution of airborne fine and ultrafine particulate matters in the suburb of Shanghai, China[J]. Environmental Science, 2009, **30**(4): 982-987.
- [15] Guo G H, Zhang D G, Wang Y T. Characteristics of heavy metals in size-fractionated atmospheric particulate matters and associated health risk assessment based on the respiratory deposition[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, **43**(1): 285-299.
- [16] 郭蒙蒙. 郑州市2018年大气颗粒物PM_{2.5}的污染特征、来源解析及健康风险评估[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- [17] 姚森, 王乾恒, 薛妍, 等. 郑州市冬季大气PM_{2.5}金属元素来源及健康风险评价[J]. 环境科学, 2022, **43**(5), doi: 10.13227/j.hjxx.202105297.
Yao S, Wang Q H, Xue Y, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of metal elements in ambient PM_{2.5} in the winter of Zhengzhou[J]. Environmental Science, 2022, **43**(5), doi: 10.13227/j.hjxx.202105297.
- [18] 李礼, 向洪, 李学峰. Xact-625型环境空气多金属在线分析仪的应用[J]. 三峡环境与生态, 2012, **34**(5): 36-38.
Li L, Xiang H, Li X F. Application of Xact™ 625 automated multi-metals monitor for ambient air[J]. Environment and Ecology in the three Gorges, 2012, **34**(5): 36-38.
- [19] 王申博, 余雪, 赵庆炎, 等. 郑州市两次典型大气重污染过程成因分析[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(7): 2425-2431.
Wang S B, Yu X, Zhao Q Y, *et al.* Analysis of the formation of two typical atmospheric heavy pollution episodes in Zhengzhou, China[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(7): 2425-2431.
- [20] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, **12**(4): 12-19.
Wei F S, Chen J S, Wu Y Y, *et al.* Study on the background contents on 61 elements of soils in China[J]. Environmental Science, 1991, **12**(4): 12-19.
- [21] Liu B S, Yang J M, Yuan J, *et al.* Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China[J]. Atmospheric Research, 2017, **185**: 22-31.
- [22] Caglieri A, Goldoni M, Acampa O, *et al.* The effect of inhaled chromium on different exhaled breath condensate biomarkers among chrome-plating workers[J]. Environmental Health Perspectives, 2006, **114**(4): 542-546.
- [23] Brown R J C, Van Aswegen S, Webb W R, *et al.* UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water soluble chromium, in PM₁₀ [J]. Atmospheric Environment, 2014, **99**: 385-391.
- [24] 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.
- [25] Li H M, Wang Q G, Shao M, *et al.* Fractionation of airborne particulate-bound elements in haze-fog episode and associated health risks in a megacity of southeast China[J]. Environmental Pollution, 2016, **208**: 655-662.
- [26] EPA-540-R-070-002, Risk assessment guidance for superfund: volume I human health evaluation manual (Part F, Supplemental guidance for inhalation risk assessment) [S].
- [27] EPA/540/R-99/005, Risk assessment guidance for superfund, Volume I: Human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment) [S].
- [28] ATSDR. Vanadium [EB/OL]. <https://www.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=276&tid=50>, 2011-03-03.
- [29] IRIS. IRIS Assessments [EB/OL]. <https://www.epa.gov/iris>, 2017-01-19.
- [30] Cal EPA. Nickel Compounds [EB/OL]. <https://oehha.ca.gov/chemicals/nickel-compounds>, 2016-03-22.
- [31] Cal EPA. Arsenic [EB/OL]. <https://oehha.ca.gov/chemicals/arsenic>, 1987-02-27.
- [32] ATSDR. Toxic Substances Portal [EB/OL]. <https://www.cdc.gov/TSP/index.aspx>, 2011-03-03.
- [33] HEAST. Health Effects Assessment Summary Tables [EB/OL]. <https://epa-heast.ornl.gov/>, 2011-12-01.
- [34] Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler R R. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data [J]. Environmental Modelling & Software, 2009, **24**(8): 938-939.
- [35] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition [J]. Australian Meteorological Magazine, 1998, **47**(4): 295-308.
- [36] Draxler R, Stunder B, Rolph G, *et al.* HYSPLIT User's Guide [EB/OL]. http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf, 2021-06-28.
- [37] Hsu Y K, Holsen T M, Hopke P K. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(4): 545-562.
- [38] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(34): 6579-6591.
- [39] 中华人民共和国生态环境部. 我国北方沙尘天气已造成多地PM₁₀重污染 污染过程将于15日开始逐步缓解 [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/hjzl/dqhj/qgkqzlk/202101/t20210113_817315.shtml, 2021-06-28.
- [40] Li Q, Cheng H G, Zhou T, *et al.* The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990- 2009 [J]. Atmospheric Environment, 2012, **60**: 1-8.
- [41] 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.
- [42] 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 等. 厦门海沧区PM_{2.5}中金属元素污染评价及来源分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4061-4070.
Zhao L S, Yu R L, Xu L L, *et al.* Pollution assessment and source analysis of metals in PM_{2.5} in Haicang District, Xiamen

- City, China[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4061-4070.
- [43] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京大气 $PM_{2.5}$ 中微量元素的浓度变化特征与来源[J]. *环境科学*, 2003, **24**(6): 33-37.
Yang F M, He K B, Ma Y L, *et al.* Characteristics and sources of trace elements in ambient $PM_{2.5}$ in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(6): 33-37.
- [44] 王申博, 余飞, 燕启社, 等. 典型背景区大气颗粒物中元素粒径分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2017, **40**(6): 133-140.
Wang S B, Yu F, Yan Q S, *et al.* Size distributions of elements in atmospheric particulates of the typical background region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **40**(6): 133-140.
- [45] 马君贤. 重金属镉的环境污染化学[J]. *当代化工*, 2007, **36**(2): 192-194.
Ma J X. The chemistry of the cadmium environment pollution [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2007, **36**(2): 192-194.
- [46] 谭玉菲, 郭敏, 徐舒, 等. 神大气环境保护标准限值研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, **43**(1): 126-131.
Tan Y F, Guo M, Xu S, *et al.* Research on the arsenic limit values of atmospheric environmental standards [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2021, **43**(1): 126-131.
- [47] 汤莉莉, 汤蕾, 花艳, 等. 苏南三市秋冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子和元素特征及源解析[J]. *大气科学学报*, 2015, **38**(5): 686-693.
Tang L L, Tang L, Hua Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in $PM_{2.5}$ in three cities of South Jiangsu in autumn and winter [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2015, **38**(5): 686-693.
- [48] Pan Y P, Wang Y S, Sun Y, *et al.* Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 761-771.
- [49] 杨婧, 郭晓爽, 滕曼, 等. 我国大气细颗粒物中金属污染特征及来源解析研究进展[J]. *环境化学*, 2014, **33**(9): 1514-1521.
Yang J, Guo X S, Teng M, *et al.* A review of atmospheric fine particulate matter associated trace metal pollutants in China[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(9): 1514-1521.
- [50] Fang G C, Wu Y S, Wen C C, *et al.* Ambient air particulate concentrations and metallic elements principal component analysis at Taichung Harbor (TH) and WuChi Traffic (WT) near Taiwan Strait during 2004-2005 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(1): 314-323.
- [51] Tanner P A, Ma H L, Yu P K N. Fingerprinting metals in urban street dust of Beijing, Shanghai, and Hong Kong [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(19): 7111-7117.
- [52] US EPA. Integrated Risk Information System[EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/>, 2021-06-30.

CONTENTS

Analysis of Change and Driving Factors of PM _{2.5} Mass Concentration in Tianjin from 2000 to 2020	CAI Zi-ying, HAO Jian, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (1140)
Source Analysis of Ambient PM _{2.5} in Wuhan City Based on Random Forest Model	ZHANG Zhi-hao, CHEN Nan, ZHU Bo, <i>et al.</i> (1151)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Aerosols in the Surrounding District of a Heavily Polluted City in the Southern Part of North China	REN Xiu-long, HU Wei, WU Chun-miao, <i>et al.</i> (1159)
Characteristics of Water-soluble Ions in an Autumn Haze Process in the Southern Sichuan Urban Agglomeration After the Implementation of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan	WU An-nan, HUANG Xiao-juan, HE Ren-jiang, <i>et al.</i> (1170)
Concentration, Source, and Health Risk Assessment of PM ₁ Heavy Metals in Typical Pollution Processes in Zhengzhou	ZHAI Shi-ting, WANG Shen-bo, ZHANG Dong, <i>et al.</i> (1180)
Geographical Detection of Spatial Heterogeneity and Drivers of PM _{2.5} in the Yangtze River Economic Belt	WANG Li-li, LIU Xiao-jie, LI Ding, <i>et al.</i> (1190)
Spatial Heterogeneity of PM _{2.5} Concentration in Response to Land Use/Cover Conversion in the Yangtze River Delta Region	ZHOU Li-xia, WU Tao, JIANG Guo-jun, <i>et al.</i> (1201)
Analysis of Pollution Characteristics, Meteorological Impact, and Forecast Retrospective During the Spring Festival and the Lantern Festival in "2+26" Cities	ZHU Yuan-yuan, WANG Xiao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (1212)
Pollution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} in Shanxi Province Based on Wavelet Transform	ZHANG Ke-ke, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (1226)
Estimation of Surface Ozone Concentration and Health Impact Assessment in China	ZHAO Nan, LU Yi-min (1235)
Analysis of Ozone Pollution Spatio-temporal Evolution Characteristics and Identification of Its Long-term Variation Driving Factor over Hunan Province	LIU Yan-yan, YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, <i>et al.</i> (1246)
Temporal and Spatial Variation in O ₃ Concentration Near the Surface of Shandong Peninsula and Analysis of Potential Source Areas	LI Le, LIU Min-xia, XIAO Shi-ni, <i>et al.</i> (1256)
Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of VOCs During the COVID-19 Epidemic in Xiong'an	LIU Xin-jun, WANG Shu-juan, LIU Cheng, <i>et al.</i> (1268)
Characteristics and Source Analysis of VOCs Pollution During the Period of Ozone Exceeding the Standard in Zibo City	WANG Shuai, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (1277)
Comparison of VOCs Pollution Characteristics Between an Urban Site and a Background Site in Summer in Zibo	QIN Tao, XU Bo, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (1286)
Emission Characteristics and Inventory of Volatile Organic Compounds from Cooking in Sichuan Province	QIAN Jun, HAN Li, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (1296)
Emission Characteristics of Gas-and Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1307)
Diversity and Community Structure of Airborne Fungi in Different Working Areas of Composting Plants	YU Ao-yuan, XING Li-jun, SUN Xing-bin, <i>et al.</i> (1315)
Main Problems and Refined Solutions of Urban Fugitive Dust Pollution in China	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (1323)
Water Quality Assessment and Spatial-temporal Variation Analysis in Yellow River Basin	LIU Yan-long, ZHENG Yi-an (1332)
Spatial Distribution and Influential Factors of Nutrients in Rivers of a Typical Mountainous City: A Case Study of the Qingshuixi River in Chongqing	WANG Chao, YE Qiu, JIA Bo-yang, <i>et al.</i> (1346)
River-Lake States in the Tributary of the Three Gorges Reservoir Area and Their Effects on the Phosphorus Content of Different Forms in the Sediment	HUANG Wei, ZHANG Xing, LUO Xiao-jiao, <i>et al.</i> (1356)
Molecular Signatures of Dissolved Organic Matter in the Paihe River and Its Tributaries	ZHAN Ya, YIN Hao, FENG Jing-wei, <i>et al.</i> (1365)
Multiphase Spatial Distribution Characteristics of Cd Morphology in Typical Intertidal Zones in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area and Its Influencing Factors	CUI Xin-yue, MO Wu-qiu, LIAO Jian-bo (1375)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in the Surface Water of Luoma Lake and Its Main Inflow Rivers	GONG Run-qiang, ZHAO Hua-jin, GAO Zhan-qi, <i>et al.</i> (1384)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (1394)
Historical Changes and Responses to Human Activities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Sediments from Northern China During the Past 100 Years	GONG Xiong-hu, ZHAO Zhong-hua, DING Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Characteristics of Bacterioplankton Community Between River and Lake/Reservoir in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, ZHANG Jing, HUANG Jie, <i>et al.</i> (1414)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Wuliangs Lake During an Irrigation Interval in Hetao Plain	SHI Yu-jiao, LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (1424)
Effects of Landscape Structures on Bacterioplankton Communities at Multi-spatial Scales in the Yuanhe River	SHU Wang, WANG Peng, DING Ming-jun, <i>et al.</i> (1434)
Microbial Community Structure on Microplastic Surface in the <i>Grus leucogeranus</i> Reserve of Poyang Lake	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZOU Long, <i>et al.</i> (1447)
Influence of Microplastics on the Development of <i>Proteus</i> Biofilm	TAO Hui, QI Yi-ting, YU Duo, <i>et al.</i> (1455)
Deposition Law of Low-Density Microplastics Aggregation in Wuliangs Lake	LIU Yu, SHI Xiao-hong, ZHANG Sheng, <i>et al.</i> (1463)
Adsorption of Fulvic Acid on Virgin and Aging Microplastics	SONG Ya-li, YU Ya, ZHENG Lei, <i>et al.</i> (1472)
Diffusive Fluxes and Controls of N ₂ O from Coastal Rivers in Tianjin City	TANG Meng-yao, HU Xiao-kang, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (1481)
Effects of Hematite and Biochar Addition on Wastewater Treatment Efficiency, Greenhouse Gas Emission, and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetland	CHEN Xin-tong, HAO Qing-ju, XIONG Yan-fang, <i>et al.</i> (1492)
Identification and Optimization Method of Rainfall-Runoff Pollution Risk Level	QI Xiao-tian, ZHANG Zhi-ming, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (1500)
Factor Analysis of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water Distribution Systems Through the Bayesian Network	JIANG Shan-shan, WANG Zhen-yu, GAO Quan, <i>et al.</i> (1512)
Selective Adsorption of Au(Ⅲ) by Activated Carbon Supported Polythioamides and Adsorption Mechanism	ZHAO Wen-jin, ZHANG Shun, AN Xiao-qi, <i>et al.</i> (1521)
Impacts of F/M Ratio on Microbial Networks in Activated Sludge	ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, WEN Xiang-hua (1529)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Soil Elements in an Urban-rural Integration Area: A Case Study in the Qinglong Area of Tianfu New District	LIU Shu-huai, WANG De-wei, SHI Ze-ming, <i>et al.</i> (1535)
Ecological and Health Risk Assessments Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (1546)
Characteristics of Antimony Migration and Transformation and Pollution Evaluation in a Soil-Crop System Around a Tin Mine in Hunan Province	ZHANG Long, SONG Bo, HUANG Feng-yan, <i>et al.</i> (1558)
Effect of Controlling Heavy Metals in Soil of Rare Earth Mining Area by Biochar Supported Graphene Oxide	YANG Shi, LIU Zu-wen, LONG Bei, <i>et al.</i> (1567)
Enhanced Remediation of Cd Contaminated Soil by Cotton with DOM	MIN Tao, LUO Tong, CHEN Li-li, <i>et al.</i> (1577)
Novel Insight into the Adsorption Mechanism of Fe-Mn Oxide-Microbe Combined Biochar for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)	LIAN Bin, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (1584)
Variations in Cadmium Accumulation and Transport and Ionic Traits Among Different Winter Wheat Varieties	LIU Chang, XU Ying-ming, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (1596)
Cadmium Accumulation Characteristics of Different Heat Varieties Under Cadmium Stress	REN Chao, REN Yu-zhong, WANG Hao, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Different Land Use Types on the Diversity of Soil Bacterial Community in the Coastal Zone of Jialing River	LIU Kun-he, XUE Yu-qin, ZHU Lan-ping, <i>et al.</i> (1620)
Effects of Earthworms/Biochar on Bacterial Diversity and Community in As-contaminated Red Soil	SU Qian-qian, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (1630)
Effects of DA-6 and EDDS on Growth and Cd Uptake by <i>Solanum nigrum</i> L. and on the Soil Bacterial Community Structure	LUO Yang, SUN Li, LIU Fang, <i>et al.</i> (1641)
Effects of Plastic Mulch Film on Soil Nutrients and Ecological Enzyme Stoichiometry in Farmland	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, WANG Shuang, <i>et al.</i> (1649)
Effects of Warming and Increased Precipitation on Soil Respiration of Abandoned Grassland in the Loess-Hilly Regions	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (1657)
Effect of Film Mulching, Straw Retention, and Nitrogen Fertilization on the N ₂ O and N ₂ Emission in a Winter Wheat Field	PENG Yi, LI Hui-tong, ZHANG Shao-wei, <i>et al.</i> (1668)
Effects of Straw Returning on Soil Ammonia Volatilization Under Different Production Conditions Based on Meta-analysis	ZHAO Zheng-xin, WANG Xiao-yun, TIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1678)
Impacts of Fertilization on Soil Antibiotic Resistance Genes Across Croplands: A Meta-Analysis	RAN Ji-wei, XIAO Qiong, HUANG Min, <i>et al.</i> (1688)