

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM_{2.5} 各组分污染特征及来源分析 安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)

基于时空混合效应模型的京津冀 PM_{2.5} 浓度变化模拟 范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)

2000~2018年京津冀城市群 PM_{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联 赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)

海-陆大气交汇作用下青岛冬季天气 PM_{2.5} 污染特征与来源解析 虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)

硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟 张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)

省会城市不同功能区大气 PM_{2.5} 化学组分季节变化及来源分析 孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)

太原市冬季不同污染程度下 PM_{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势 任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)

郑州市冬季大气 PM_{2.5} 金属元素来源及健康风险评估 姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)

淄博市冬季 PM_{2.5} 载体金属元素污染特征、生态风险评估及来源分析 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)

承德市 PM_{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评估 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)

珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移 付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)

华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源 张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡亮, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)

基于模式过程分析技术天津地区 PM_{2.5} 污染气象成因分析 郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)

基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制 陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)

基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征 菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)

基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测 陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)

基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进 蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)

基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法 石耀鹏, 胡京南, 褚晰晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)

重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估 曾景海, 王灿 (2436)

黄河流域水污染风险分区 周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)

黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征 李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)

黄河沉积物重金属时空分布与污染评价 王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)

APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)

河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系 肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)

太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析 胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)

洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)

富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹 郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)

基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析 马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)

暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析 张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)

鄱阳湖流域水葫芦 (*Eichhornia crassipes*) 对水体微塑料的吸附截留效应 李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)

太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评估 刘舒娇, 丁剑楠, 石浚哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)

骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量 姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)

太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)

辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析 李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李元乾, 郑娜 (2586)

面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变 薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)

微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响 李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)

白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)

人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响 高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)

鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征 江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)

负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极催化氧化双酚 A 符远航, 刘安迪, 黄纬斌, 唐柏彬, 张进忠 (2640)

磁性 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄@SiO₂ 催化 H₂O₂ 降解亚甲基蓝效能及机制 徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)

两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响 蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)

AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)

三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响 卢英源, 董小琦, 彭星然, 贾晓珊 (2685)

污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析 李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)

基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析 张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)

铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价 陈航, 王颖, 王澍 (2719)

典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)

两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤 孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)

基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测 王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)

紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征 徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)

不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)

木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响 申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)

生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响 郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)

戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素 何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)

模拟增温和降雨增加对撂荒地土壤胞外酶活性及计量特征的影响 王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)

中国主要城市的城市化对局地增温的贡献 李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)

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

郑州市冬季大气 PM_{2.5} 金属元素来源及健康风险评估

姚森^{1,2}, 王乾恒¹, 薛妍³, 史来文⁴, 张俊美¹, 杨书申¹

(1. 中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院, 区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124; 3. 郑州市生态环境局新郑分局, 郑州 451100; 4. 河南天朗生态科技有限公司, 郑州 450100)

摘要: 以郑州市2019年12月大气PM_{2.5}为对象,分析其中Ca、Fe、K、Mg、Sb、Na、As、Cu、Pb、Zn、V、Co、Cr和Ni含量,运用地累积指数(geo-accumulation index, I_{geo})和正定矩阵因子模型(positive matrix factorization, PMF)分析元素污染程度和来源,采用美国EPA健康风险评估模型对重金属元素的健康风险进行评价。结果显示,采样期间日均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $108 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,金属元素中 $\rho(\text{Ca})$ 最高($5.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。地累积指数结果表明,Sb污染程度最高,Sb、As和Cu造成极重污染,PMF解析结果表明,采样期间研究区域金属元素来源有冶金工业源、交通移动源、固体废物焚烧源和燃煤与扬尘混合源。不同污染水平下儿童所受非致癌风险更高而成年人所受致癌风险更高,各金属元素对人体的非致癌风险总体上在人体可接受范围,而As造成的致癌风险超出可接受范围。各类源HQ值均小于1,非致癌风险可忽略不计,具体排序为:燃煤与扬尘混合源 > 固体废物焚烧源 > 冶金工业源 > 交通移动源。各类源的ILCR排序为:燃煤与扬尘混合源 > 冶金工业源 > 固体废物焚烧源 > 交通移动源,其中燃煤与扬尘混合源ILCR超过人体可接受范围。

关键词: 郑州市; PM_{2.5}; 重金属; 健康风险; 正定矩阵因子模型(PMF)

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)05-2329-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.202105297

Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM_{2.5} in the Winter of Zhengzhou

YAO Sen^{1,2}, WANG Qian-heng¹, XUE Yan³, SHI Lai-wen⁴, ZHANG Jun-mei¹, YANG Shu-shen¹

(1. School of Energy and Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Xinzheng Branch of Zhengzhou Ecological Environment Bureau, Zhengzhou 451100, China; 4. Henan Tianlang Ecological Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450100, China)

Abstract: PM_{2.5} samples were taken at the environmental monitoring station of Zhengzhou city in December, 2019, after which the metal elements Ca, Fe, K, Mg, Sb, Na, As, Cu, Pb, Zn, V, Co, Cr, and Ni were analyzed. The pollution degree and sources of metal elements were analyzed using the geo-accumulation index and PMF model. Additionally, the health risk of heavy metal elements was evaluated with the health risk assessment models of the US EPA. The composition test showed that the daily average $\rho(\text{PM}_{2.5})$ was $108 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and $\rho(\text{Ca})$ was the highest among all metal elements ($5.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The geo-accumulation index showed that the pollution degree of Sb was the highest, and Sb, As, and Cu caused heavily pollution. The PMF result showed that metallurgy, vehicles, solid waste incineration, and the mixed source of coal burning and dust were the main contributing sources of metal elements. At different pollution levels, children were under higher non-carcinogenic risk, whereas adults were under higher carcinogenic risk. The carcinogenic and non-carcinogenic risks of all metal elements were generally at an acceptable level, except the carcinogenic risk of As. The non-carcinogenic risks of all sources were negligible with HQ values under 1, and their ranking was as follows; the mixed source of coal burning and dust > solid waste incineration > metallurgy > vehicles. The ranking of ILCR values was; the mixed source of coal burning and dust > metallurgy > solid waste incineration > vehicles, among which the ILCR of the mixed source of coal burning and dust exceeded the acceptable range.

Key words: Zhengzhou City; PM_{2.5}; heavy metals; health risk; positive matrix factorization(PMF)

当前我国以细颗粒物(PM_{2.5})为首的城市大气复合污染形势依旧严重^[1],PM_{2.5}可通过被吸入到支气管和肺泡进而分布在呼吸道中,其所包含的有害化学组分(如金属元素)可以进一步侵害人体的心血管系统等重要器官^[2],PM_{2.5}对暴露人群健康的影响愈发引人关注,成为大气环境研究领域的焦点。

金属元素是颗粒物的主要构成之一,有研究表明其在PM_{2.5}中的富集程度要高于其他粒径段^[3,4],金属元素主要来源于自然源和人为源(交通源、工业源、化石燃料燃烧)^[5]。金属元素可以对人类健康造成极大风险^[6],Pb可影响儿童生长和智力发育^[7],As可导致肠胃炎,Ni可引起皮炎,Cd会影响

人体神经系统^[8]。鉴于金属元素对人体健康的负面影响,世界卫生组织(WHO)给出这些元素相应的年均浓度建议限值^[9],因此研究大气PM_{2.5}中金属元素污染水平及其对人体健康的影响具有重要意义。

国内外对金属元素来源及风险评价的研究较多,任万辉等^[10]的研究发现机动车尾气源、土壤扬尘源、工业源和燃料燃烧源是沈阳市大气PM_{2.5}重金属的主要来源,并评估了重金属的人群健康风险。

收稿日期: 2021-05-30; 修订日期: 2021-07-20

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(212102310078); 河南省自然科学基金项目(202400410320)

作者简介: 姚森(1990~),男,博士,副教授,主要研究方向为大气环境规划管理与污染防治, E-mail: yaosen0030@foxmail.com

Gope 等^[11]的研究采用污染因子(CF)等方法评估印度街道灰尘中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的健康风险; Liu 等^[12]的研究发现在华北农村地区重金属的健康风险评价中,铅和锰通过呼吸途径对人体造成的非致癌风险超过了安全阈值. 以上研究主要评估金属元素对人群的健康影响,对不同污染源的健康风险研究较少.

郑州市是我国中部地区重要的中心城市和交通枢纽,常驻人口达1 035万人,同时由于较重的能源和产业结构郑州市的大气污染形势不容乐观,2020年郑州市年均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,仍超出我国年均二级 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度限值($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),因此探究郑州市大气颗粒物中金属元素的来源及健康风险具有重要意义. 本研究连续采集郑州冬季不同污染水平下的大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,采用地累积指数分析14种元素的污染程度,通过正定矩阵因子模型(PMF)鉴别了主要来源,利用健康风险评价模型分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素的健康风险,以期科学评价郑州市大气颗粒物中金属元素的健康风险和区域大气污染源管控提供理论依据.

1 材料与方 法

1.1 样品采集及测定分析

采样点位于郑州市环境监测站(113.31°E , 34.82°N),采样设备位于监测站站房楼顶,距地面约15 m,距郑州市监测站国控站点水平距离约为40 m. 采样时间为2019年12月5~25日,每张滤膜采样时长为23h(09:00至次日08:00). 采样仪器为美国URG公司生产的URG-3000ABC型多通道环境空气颗粒物采样器,采样流量设置为 $16.67 \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,采用47 mm直径的石英滤膜. 测试前将膜在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 温度条件下、50%湿度条件下进行恒温恒湿处理24 h. 之后用精度为0.01 mg的电子天平(梅特勒-托利多ME204E)进行称量. 样品称量后用密封性良好的塑料袋保存并置于 -17°C 的冰箱中待分析.

取1/4滤膜置于消解罐中,依次加入3 mL浓硝酸、1 mL高氯酸和1 mL氢氟酸进行消解,消解液用超纯水定容至10 mL的比色管内,用相同步骤对空白样品进行消解. 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定14种金属元素的含量. 每批样品测试分析的同时加做3个空白平行样,以消除背景数据对实验带来的影响.

1.2 评价方法

1.2.1 地累积指数

地累积指数是研究金属元素在沉积物、土壤和

大气颗粒物中污染程度的重要指标. 公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_i / (k \times B_i)] \quad (1)$$

式中, I_{geo} 为元素的地累积指数; C_i 为金属元素*i*的实测丰度值; k 值为考虑到各地背景值的不同而设定的系数,一般设定为1.5; B_i 为金属元素*i*在土壤中的丰度值,本研究采用郑州市土壤金属元素背景值^[13].

1.2.2 正定矩阵因子模型

正定矩阵因子法(PMF)目前广泛应用于源解析,是一种采用最小二乘法定量分析污染来源及贡献的源解析模型. 本研究采用PMF 5.0对郑州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中14种金属元素进行源解析,数据不确定度Unc的计算如下:

$$\text{Unc} = (5/6) \times \text{MDL} \quad (c \leq \text{MDL}) \quad (2)$$

$$\text{Unc} = \sqrt{(ef \times c)^2 + (\text{MDL})^2} \quad (c > \text{MDL}) \quad (3)$$

式中,MDL为该方法的检出限;ef为测定结果不确定度的百分比,一般设置为10%; c 为金属元素的质量浓度.

本研究选取3~7个因子分别进行20次运算并计算*Q*值,通过观察信噪比(S/N)、 $Q_{\text{unc}}/Q_{\text{exp}}$ 和残差对元素组分的坏、弱、强进行设置,根据采样点周边实际环境最终确定4个因子为最优解.

1.2.3 健康风险评价

对通过呼吸途径进入人体的重金属元素进行健康风险评价,计算公式为^[12]:

$$\text{ADD\&LADD} = \frac{c \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (6)$$

式中, c 为重金属元素实测质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$;ADD&LADD为非致癌/致癌物质日均摄入量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$;相关暴露参数经本地化取值见表1^[14,15],终身暴露时间取一般人群预期寿命($365 \text{d}\cdot\text{a}^{-1} \times 70 \text{a}$).

重金属元素的非致癌及致癌风险计算公式为^[16]:

$$\text{HQ} = \text{ADD}/\text{RfD} \quad (7)$$

$$\text{ILCR} = \text{LADD} \times \text{SF} \quad (8)$$

式中,HQ为单种元素的非致癌风险值;ILCR为终身致癌风险,表示致癌的概率;RfD为参考摄入量^[17], $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$,本研究中元素Ni、As、Cr、Pb、Zn和Cu的RfD分别取值为 2.00×10^{-2} 、 3.00×10^{-4} 、 2.86×10^{-5} 、 3.50×10^{-3} 、 3.00×10^{-1} 和 4.00×10^{-2} ;SF为致癌倾斜系数^[18], $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$,本研究中元素Ni、As和Cr的SF分别取值为0.84、15.1和42.

表 1 暴露参数

Table 1 Exposure factors

参数	参数意义	单位	儿童取值	成人取值
IR	呼吸速率	m ³ ·d ⁻¹	8.6	15.0
EF	暴露频率	d·a ⁻¹	350	350
ED	暴露年限	a	6	30
BW	平均体重	kg	15	61.9
AT(致癌)	终身暴露时间	d	365 × 70	365 × 70
AT(非致癌)	平均暴露时间	d	365ED	365ED

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}与金属元素质量浓度特征

采样期间(2019年12月5~25日)日均ρ(PM_{2.5})为108 μg·m⁻³,达我国日均二级PM_{2.5}浓度限值(75 μg·m⁻³)的1.44倍,采样期间超标天数为12 d,超标率为57%。为充分考虑PM_{2.5}对人体健康等的影响,根据文献[19],本文将不同采样日期分类为清洁日、一般污染日和重度污染日,详见表2。

表 2 采样日期污染水平划分

Table 2 Pollution level by date of sampling

污染水平	质量浓度范围 /μg·m ⁻³	采样日期
清洁日	<75	12月的5、9~11和14~18日
一般污染日	75~150	12月的6、12~13和19~21日
重度污染日	>150	12月的7~8和22~25日

采样期间各金属元素质量浓度日均值如表3所示,地壳元素质量浓度显著高于痕量金属元素,ρ(Ca)最高,为5.9 μg·m⁻³,Ca主要来自建筑扬尘^[20],元素Ca的高质量浓度可能与采样期间采样点周边频繁的施工活动有关。与本地2016年冬

季^[21]相比,Ca和Mg的质量浓度均值分别增加了4.0倍和5.7倍,Pb和Zn的质量浓度均值则分别下降了64.7%和84.1%。Mg也主要来自建筑扬尘排放^[20],Pb和Zn则主要来自机动车排放^[22]。郑州作为“2+26”的通道城市,近年机动车限行和重污染天的应急管控等措施使Pb和Zn质量浓度大幅下降,但对建筑扬尘污染的治理还存在疏漏。通过观察不同污染水平下金属元素的污染程度,发现金属元素的质量浓度均值基本表现为:重度污染日>一般污染日>清洁日的特征,其中随着清洁日向重度污染日过渡,Mg、Pb、Zn、V和Cr的质量浓度明显提升。V主要来自燃油排放,Cr主要来自工业排放^[23],故采样期间的建筑施工、机动车排放和工业污染可能是导致出现污染日的主要原因。

测得14种金属元素中Ni、As、Cr、Pb、Zn和Cu对人体健康风险影响较大。由表4可知,与国内城市(北京、上海和杭州)相比^[24-26],郑州市Pb和Zn的质量浓度相差不大,而Ni、Cr、As和Cu的质量浓度显著较高。北京市煤改电和煤改气工作开展较早,至今已取得较大成效;上海市和杭州市位于长三角地区,其城区已建成无燃煤区受燃煤源影响较小,且新能源汽车替代燃油汽车较早,机动车尾气排放也显著下降;与这3个城市相比,郑州市燃煤源、工业源和移动源的管控水平还有较大差距。PM_{2.5}中元素Ni和As是燃煤排放的标志污染物,Cr主要来自工业排放^[23],Pb、Zn和Cu主要来自机动车尾气和刹车磨损^[22],说明郑州市燃煤排放、工业排放和机动车排放造成的污染仍较明显。

表 3 郑州市 PM_{2.5} 中金属元素质量浓度¹⁾Table 3 Mass concentration of metal elements in PM_{2.5} of Zhengzhou

项目	采样期间	清洁日	一般污染日	重度污染日
Ca*	5.88 ± 3.34	3.93 ± 1.96	6.32 ± 1.58	8.37 ± 4.32
Fe*	2.62 ± 1.32	1.79 ± 0.89	2.67 ± 0.66	3.80 ± 1.42
K*	2.05 ± 0.96	1.36 ± 0.55	2.06 ± 0.42	3.08 ± 0.91
Mg*	1.66 ± 2.75	0.79 ± 0.46	0.95 ± 0.74	3.69 ± 4.45
Sb*	1.38 ± 0.64	1.14 ± 0.63	1.52 ± 0.75	1.60 ± 0.37
Na*	1.02 ± 0.62	0.69 ± 0.35	1.10 ± 0.33	1.42 ± 0.83
As*	0.17 ± 0.20	0.11 ± 0.09	0.13 ± 0.07	0.29 ± 0.31
Cu*	0.11 ± 0.14	0.11 ± 0.20	0.12 ± 0.06	0.09 ± 0.05
Pb	57.84 ± 32.94	28.22 ± 16.73	61.66 ± 9.84	98.46 ± 17.34
Zn	59.40 ± 100.82	19.79 ± 23.98	31.38 ± 70.16	146.84 ± 137.86
V	52.73 ± 33.89	37.14 ± 27.83	50.97 ± 29.18	77.88 ± 31.71
Co	37.02 ± 21.87	26.05 ± 15.04	39.41 ± 24.06	51.08 ± 19.29
Ni	13.13 ± 7.64	8.62 ± 6.91	12.70 ± 1.34	20.32 ± 6.95
Cr	14.61 ± 16.70	5.69 ± 5.48	8.73 ± 8.27	33.87 ± 18.39

1) *表示质量浓度单位为μg·m⁻³,其他元素的质量浓度单位为ng·m⁻³;表内数据为均值±标准差

2.2 来源解析

2.2.1 地累积指数

地累积指数法主要用于判别金属元素污染程

度,金属元素地累积指数 I_{geo} 计算结果从大到小顺序为:Sb(12.6) > As(6.5) > Cu(5.1) > Co(4.5) > Pb(4.2) > Zn(2.6) > V(1.8) > Ni(1.6) > Ca(0.6) >

表 4 国内不同城市 PM_{2.5} 中金属元素质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 4 Mass concentration of metal elements in PM_{2.5} of different cities in China/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

金属元素	河南郑州(本研究, 2019年)	北京(2018~2019年) ^[24]	上海(2017年) ^[25]	杭州(2018年) ^[26]
Ni	1.31×10^{-2}	7.90×10^{-4}	6.00×10^{-3}	2.58×10^{-3}
Cr	1.46×10^{-2}	1.79×10^{-3}	7.80×10^{-3}	3.61×10^{-3}
As	1.70×10^{-1}	4.02×10^{-3}	3.30×10^{-3}	5.26×10^{-3}
Pb	5.78×10^{-2}	1.04×10^{-2}	3.70×10^{-2}	2.79×10^{-2}
Zn	5.94×10^{-2}	7.90×10^{-2}	7.80×10^{-2}	9.64×10^{-2}
Cu	1.12×10^{-1}	7.37×10^{-3}	1.20×10^{-2}	9.69×10^{-3}

Cr(0.5) > Mg(-0.1) > K(-0.5) > Fe(-0.8) > Na(-0.9). 根据地累积指数污染等级的划分^[27], Sb、As 和 Cu 的地累积指数 $I_{\text{geo}} > 5$, 表明 Sb、As 和 Cu 造成极重污染, 污染级别为 6 级, Sb 主要来自有色金属冶炼^[28], As 主要来自煤炭燃烧, Cu 主要来自机动车排放^[22], 且采样点周边环境临近主干道, 附近机动车影响严重, 因此 Sb、As 和 Cu 造成的极重污染可能分别与金属冶炼、冬季供暖期燃煤量增加以及车辆活动有关; Co 和 Pb 的 I_{geo} 值在 4~5 之间, 受到重污染, 污染级别为 5 级; 而 Ca 和 Cr 的 I_{geo} 值在 0~1 之间, Mg、K、Fe 和 Na 的 I_{geo} 值 < 0, 受到较轻污染或无污染, 污染级别分别为 1 和 0 级.

本研究与闫广轩等^[29]在 2016 年和何瑞东等^[21]在 2018 年对郑州市大气颗粒物中金属元素污染程度的研究结果接近, 结果均显示 Sb、As 和 Pb 的污染显著, 说明工业、燃煤和机动车污染仍是郑州市大气颗粒物的主要来源. 虽然闫广轩等和何瑞东等研究结果显示元素 Pb 和 Zn 的污染程度高于 Cu, 而本研究中排序相反, 但 3 种元素总的污染程度仍居高不下, Pb、Zn 和 Cu 存在共同来源为机动车排放^[22], 因此仍不能放松对机动车排放的管控.

2.2.2 PMF 解析结果

通过 PMF5.0 对本研究中 14 种金属元素测定数据进行分析, 选取不同数量因子及进行多次迭代运行, 最终确定 4 个因子分析郑州市 PM_{2.5} 中金属元素的来源及贡献.

PMF 解析结果如图 1 和图 2 所示, 因子 1 中 Cu(25.7%)、Sb(20.8%) 和 Pb(19.9%) 的组分比例较高, Cu 和 Pb 除机动车排放外还可来自金属冶炼中的锅炉燃烧^[30], Sb 主要来自金属冶炼^[28], 因此认为因子 1 可代表冶金工业源, 贡献率为 13.8%. 因子 2 中 Cu(44.8%) 和 Zn(44.5%) 的组分比例最高, 组分比例第三的元素为 Pb(23.3%), 他们共同来源于机动车尾气和刹车磨损^[22], 因此认为因子 2 代表交通移动源, 贡献率为 16.4%. 因子 3 中组分比例较高的元素有 Cr(60.6%) 和 K(34.6%), 有研究认为 Cr 除工业排放外还可来源于城市固体废弃物的焚烧^[31], 而 K 则是垃圾焚烧的示踪元素, 因此认为因子 3 代表固体废物焚烧源, 贡献率为 17.8%. 因子 4 中 As(82.6%) 和 Mg(96.3%) 的组分比例最高, As 主要来自燃煤排放, 而 Mg 主要来自土壤及建筑扬尘^[20], 组分比例第三的元素为 Na(54.8%), 其地累积指数小于 0, 受自然源影响较

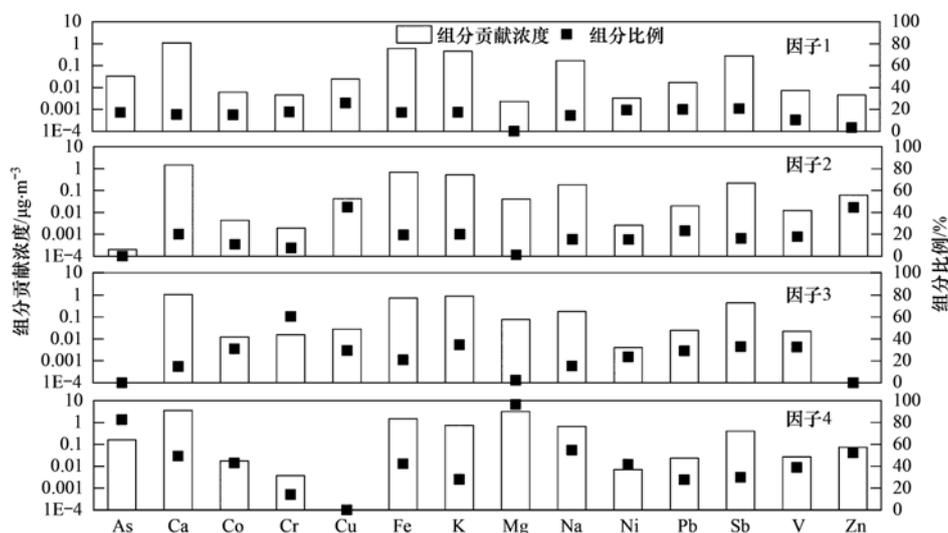


图 1 金属元素 PMF 因子贡献谱

Fig. 1 Factor contribution of metal elements calculated by the PMF model

为明显,因此认为因子 4 代表燃煤与扬尘混合源,贡献率为 52.0%.

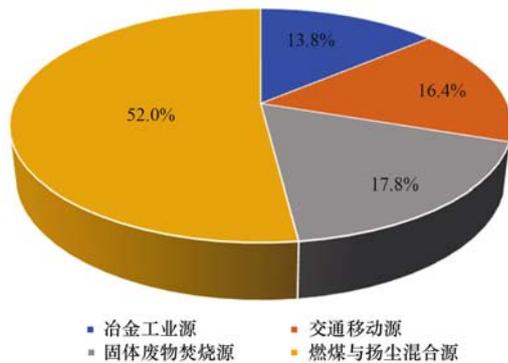


图 2 郑州市大气 PM_{2.5} 中金属元素来源及贡献率

Fig. 2 Sources and contribution rates of metal elements in atmospheric PM_{2.5} of Zhengzhou City

2.3 健康风险评估

本研究应用美国 EPA 推荐的健康风险评估模型从呼吸途径对致癌性元素 (Ni、Cr、As) 和非致癌性元素 (Pb、Zn、Cu) 进行健康风险评估^[32]. 一般认为,当 HQ < 1 时元素对人体的危害较小或可以忽略不计, HQ > 1 时元素对人体有非致癌风险^[33]. 从表 5 可见除重度污染日儿童受到的总非致癌风险 > 1 外,各污染水平下金属元素对不同人群造成的总非致癌风险均 < 1,表明采样期间各金属元素对人体的非致癌风险基本在人体可接受范围.

采样期间各人群所受总非致癌风险的影响均为儿童 > 成人. 各重金属元素在采样期间对不同人群造成的非致癌风险均为: As > Cr > Pb > Cu > Ni > Zn, 采样期间 As 和 Cr 所造成的非致癌风险占总非致癌风险的 98% (儿童) ~ 99% (成人),说明在采样期间 As 和 Cr 对非致癌风险的贡献起主导作用,今后可以主要关注大气 PM_{2.5} 中金属元素 As、Cr 造成的非致癌风险. 在不同污染水平下各人群所受总非致癌风险影响均为: 重度污染日 > 一般污染日 > 清洁日,一般污染日、清洁日的总 HQ 值相差较小,其与重度污染日的总 HQ 值相差较大. 以儿童所受非致癌风险为例,重度污染日总 HQ 值可达清洁日的 3.9 倍,而一般污染日总 HQ 值只达清洁日的 1.3 倍.

表 5 郑州市大气 PM_{2.5} 中重金属元素非致癌风险值 (HQ)

Table 5 Non-carcinogenic risks of heavy metal elements in atmospheric PM_{2.5} of Zhengzhou City (HQ)

人群	污染水平	Ni	As	Cr	Pb	Zn	Cu	HQ
儿童	采样期间	3.6×10^{-4}	3.1×10^{-1}	2.8×10^{-1}	9.1×10^{-3}	1.1×10^{-4}	1.5×10^{-3}	0.60
	清洁日	2.4×10^{-4}	2.0×10^{-1}	1.1×10^{-1}	4.4×10^{-3}	3.6×10^{-5}	1.5×10^{-3}	0.31
	一般污染日	3.5×10^{-4}	2.3×10^{-1}	1.7×10^{-1}	9.7×10^{-3}	5.7×10^{-5}	1.7×10^{-3}	0.41
	重度污染日	5.6×10^{-4}	5.4×10^{-1}	6.5×10^{-1}	1.5×10^{-2}	2.7×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.21
成人	采样期间	1.5×10^{-4}	1.3×10^{-1}	1.2×10^{-1}	3.8×10^{-3}	4.6×10^{-5}	6.4×10^{-4}	0.25
	清洁日	1.0×10^{-4}	8.4×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1.9×10^{-3}	1.5×10^{-5}	6.4×10^{-4}	0.13
	一般污染日	1.5×10^{-4}	9.8×10^{-2}	7.1×10^{-2}	4.1×10^{-3}	2.4×10^{-5}	7.2×10^{-4}	0.17
	重度污染日	2.4×10^{-4}	2.3×10^{-1}	2.8×10^{-1}	6.5×10^{-3}	1.1×10^{-4}	5.4×10^{-4}	0.51

致癌风险计算结果见表 6,采样期间各人群所受总致癌风险影响均为成人 > 儿童. 采样期间各重金属元素对不同人群造成的总致癌风险影响均为: As > Cr > Ni,其中无论是对于儿童还是成人,采样期间元素 As 的 ILCR 均超过安全阈值 (10^{-4}),造成显著致癌风险;除成年人在重度污染日受元素 Cr 贡献的 ILCR 值超过 10^{-4} 外,元素 Cr 的 ILCR 值基本在致癌风险阈值范围 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$) 内,说明 Cr 造成

较低致癌风险但基本在可接受范围内;除污染日外 Ni 基本无致癌风险,污染日 Ni 只对成年人造成低致癌风险且处在可接受范围内. 各污染水平下不同人群所受总致癌风险影响均为: 重度污染日 > 一般污染日 > 清洁日,与非致癌风险计算结果中排序一致,且重度污染日不同人群所受重金属元素总 ILCR 值均超过一般污染日的 2.5 倍,与非致癌风险计算结果中重度污染日与一般污染日的差距相近.

表 6 郑州市大气 PM_{2.5} 中重金属元素致癌风险值 (ILCR)

Table 6 Carcinogenic risks of heavy metal elements in atmospheric PM_{2.5} of Zhengzhou City (ILCR)

人群	污染水平	Ni	As	Cr	ILCR
儿童	采样期间	5.2×10^{-7}	1.2×10^{-4}	2.9×10^{-5}	1.5×10^{-4}
	清洁日	3.4×10^{-7}	7.6×10^{-5}	1.1×10^{-5}	8.8×10^{-5}
	一般污染日	5.0×10^{-7}	8.9×10^{-5}	1.7×10^{-5}	1.1×10^{-4}
	重度污染日	8.0×10^{-7}	2.1×10^{-4}	6.7×10^{-5}	2.8×10^{-4}
成人	采样期间	1.1×10^{-6}	2.5×10^{-4}	6.1×10^{-5}	3.1×10^{-4}
	清洁日	7.2×10^{-7}	1.6×10^{-4}	2.4×10^{-5}	1.9×10^{-4}
	一般污染日	1.1×10^{-6}	1.9×10^{-4}	3.6×10^{-5}	2.3×10^{-4}
	重度污染日	1.7×10^{-6}	4.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}	5.8×10^{-4}

成年人暴露在室外时间更长,更易受到重金属元素的影响,因此进一步计算成年人所受各污染源带来的致癌和非致癌风险,结果见表7. 从非致癌风险来看,各类源 HQ 值及贡献率大小顺序为:燃煤与扬尘混合源(1.3×10^{-1} , 49.4%) > 固体废物焚烧源(7.5×10^{-2} , 29.0%) > 冶金工业源(4.5×10^{-2} , 17.5%) > 交通移动源(1.0×10^{-2} , 4.1%), 各类源 HQ 值均小于1,非致癌风险可忽略不计. 致癌风险方面,各类源 ILCR 值及贡献率大小顺序则为:燃煤与扬尘混合源(2.2×10^{-4} , 69.1%) > 冶金工业源(5.4×10^{-5} , 17.4%) > 固体废物焚烧源(3.7×10^{-5} , 11.9%) > 交通移动源(5.0×10^{-6} , 1.6%). 燃煤与扬尘混合源的 ILCR 值超过安全阈值(10^{-4}),其余源的 ILCR 值均在安全阈值范围内($10^{-6} \sim 10^{-4}$). 燃煤与建筑扬尘混合源对金属元素的质量浓度贡献为 52.0%,但致癌风险是其他污染源的 4.07~44 倍,导致燃煤与建筑扬尘混合源成为对致癌风险贡献最高的污染源,因此需要对其进行重点管控.

表7 重金属排放源致癌风险和非致癌风险
Table 7 Carcinogenic and non-carcinogenic risks from heavy metal emission sources

污染源	非致癌风险(HQ)	致癌风险(ILCR)
冶金工业源	4.5×10^{-2}	5.4×10^{-5}
交通移动源	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-6}
固体废物焚烧源	7.5×10^{-2}	3.7×10^{-5}
燃煤与扬尘混合源	1.3×10^{-1}	2.2×10^{-4}

3 结论

(1) 郑州市 2019 年 12 月 5 ~ 25 日日均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $108 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 采样期间超标天数为 12 d, 超标率为 57%. 金属元素质量浓度水平从高到低依次为: Ca、Fe、K、Mg、Sb、Na、As、Cu、Pb、Zn、V、Co、Cr 和 Ni, $\rho(\text{Ca})$ 最高, 为 $5.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

(2) 各元素地累积指数从大到小依次为: Sb、As、Cu、Co、Pb、Zn、V、Ni、Ca、Cr、Mg、K、Fe 和 Na, 其中 Sb、As 和 Cu 受人为污染影响显著. PMF 解析结果表明, 采样期间研究区域金属元素主要来自于冶金工业源、交通移动源、固体废物焚烧源和燃煤与扬尘混合源.

(3) 采样期间各金属元素对人体的非致癌风险基本在人体可接受范围, As 和 Cr 对总非致癌贡献起主导作用. 儿童在采样期间所受非致癌风险最高, 重度污染期间更是超出阈值范围. 不同污染水平下非致癌风险与致癌风险顺序一致, 均为: 重度污染日 > 一般污染日 > 清洁日. 成年人所受致癌风险明显高于儿童, 元素中 As 的 ILCR 基本超过人体可

接受范围. 各类污染源中燃煤及扬尘混合源的 HQ 及 ILCR 贡献均最高, 其非致癌风险较小可忽略不计, 而致癌风险(2.2×10^{-4}) 超过人体可接受范围. 燃煤与扬尘混合源对金属元素质量浓度的贡献为 52.0%, 是致癌风险贡献最高的污染源, 需要重点对燃煤与扬尘污染进行管控.

参考文献:

- [1] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染 [M]. 北京: 科学出版社, 2011. 2-7.
- [2] Goudarzi G, Alavi N, Geravandi S, et al. Health risk assessment on human exposed to heavy metals in the ambient air PM_{10} in Ahvaz, southwest Iran [J]. International Journal of Biometeorology, 2018, 62(6): 1075-1083.
- [3] Duan J C, Tan J H, Wang S L, et al. Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 87-94.
- [4] Lü S L, Zhang R, Yao Z K, et al. Size distribution of chemical elements and their source apportionment in ambient coarse, fine, and ultrafine particles in Shanghai urban summer atmosphere [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(5): 882-890.
- [5] Liu Y, Hu J, Wang X R, et al. Distribution, bioaccessibility, and health risk assessment of heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} during winter heating periods in five types of cities in northeast China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 214, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112071.
- [6] Liang B L, Li X L, Ma K, et al. Pollution characteristics of metal pollutants in $\text{PM}_{2.5}$ and comparison of risk on human health in heating and non-heating seasons in Baoding, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 166-171.
- [7] 乔增运, 李昌泽, 周正, 等. 铅毒性危害及其治疗药物应用的研究进展 [J]. 毒理学杂志, 2020, 34(5): 416-420.
- [8] Zhang Y, Feng J F, Gao Y F, et al. Physiologically based toxicokinetic and toxicodynamic (PBTk-TD) modelling of Cd and Pb exposure in adult zebrafish *Danio rerio*: accumulation and toxicity [J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 959-968.
- [9] Ledoux F, Kfoury A, Delmaire G, et al. Contributions of local and regional anthropogenic sources of metals in $\text{PM}_{2.5}$ at an urban site in northern France [J]. Chemosphere, 2017, 181: 713-724.
- [10] 任万辉, 李云丹, 苏枫枫, 等. 沈阳市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属污染特征、来源解析及健康风险评价 [J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1029-1037.
- [11] Ren W H, Li Y D, Su C C, et al. Pollution characteristics, source apportionment and health risk assessment of heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ in Shenyang [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1029-1037.
- [12] Gope M, Mastro R E, George J, et al. Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 138: 231-241.
- [13] Liu K K, Ren J. Characteristics, sources and health risks of $\text{PM}_{2.5}$ -bound potentially toxic elements in the northern rural China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, 10(5): 1621-1626.
- [14] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版, 1990.
- [15] 周安琪, 刘建伟, 周旭, 等. 北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 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.* Concentrations, sources, and health risks of PM_{2.5} carrier metals in the Beijing urban area and suburbs[J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 2595-2603.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. 中国人群暴露参数手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Exposure factors handbook of Chinese population[M]. Beijing: China Environmental Press, 2013.
- [16] 杨毅红, 贾燕, 卞国建, 等. 珠海市郊区大气 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1553-1561.
- Yang Y H, Jia Y, Bian G J, *et al.* Elemental characteristics and health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in a suburb of Zhuhai City[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1553-1561.
- [17] USEPA. Risk assessment guidance for superfund (RAGS): part A[R]. Washington, DC: USEPA, 1989.
- [18] 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 等. 山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1004-1013.
- Guo Z X, Geng H, Zhang J H, *et al.* Ecological and health risks of trace heavy metals in atmospheric PM_{2.5} collected in Wuxiang town, Shanxi Province[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1004-1013.
- [19] HJ 633-2012, 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].
- [20] 郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 等. 淄博市道路尘颗粒物载带金属元素的来源与健康风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1245-1254.
- Guo Q Y, Bai W Y, Zhao X Y, *et al.* Source and health risk assessment of PM_{2.5}-bound metallic elements in road dust in Zibo City[J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1245-1254.
- [21] 何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 等. 郑州市某生活区大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 4774-4782.
- He R D, Zhang Y S, Chen Y Y, *et al.* Heavy metal pollution characteristics and ecological and health risk assessment of atmospheric PM_{2.5} in a living area of Zhengzhou City[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 4774-4782.
- [22] Lin Y C, Zhang Y L, Song W H, *et al.* Specific sources of health risks caused by size-resolved PM-bound metals in a typical coal-burning city of northern China during the winter haze event[J]. Science of the Total Environment, 2020, **734**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138651.
- [23] 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 等. 基于 PMF 模型的 PM_{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5276-5287.
- Deng L L, Zhang K S, Yin Z Y, *et al.* Characterization of metal pollution of regional atmospheric PM_{2.5} and its sources based on the PMF model[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5276-5287.
- [24] 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.
- [25] Brehmer C, Norris C, Barkjohn K K, *et al.* The impact of household air cleaners on the chemical composition and children's exposure to PM_{2.5} metal sources in suburban Shanghai[J]. Environmental Pollution, 2019, **253**: 190-198.
- [26] 沈建东, 周玉强, 王蕴赟, 等. 杭州西湖景区 PM_{2.5} 中重金属来源及健康风险评价[J]. 环境污染与防治, 2020, **42**(2): 199-203.
- Shen J D, Zhou Y Q, Wang Y Y, *et al.* Sources and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} of West Lake scenic area in Hangzhou[J]. Environmental Pollution and Control, 2020, **42**(2): 199-203.
- [27] 张夏, 刘斌, 肖柏林, 等. 重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5288-5294.
- Zhang X, Liu B, Xiao B L, *et al.* Pollution characteristics and assessment of heavy metals in atmospheric deposition in core urban areas, Chongqing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5288-5294.
- [28] 谭伊曼, 谭湘武. 大气颗粒物中重金属锑的来源、含量及形态综述[J]. 微量元素与健康研究, 2021, **38**(2): 63-65, 68.
- [29] 闫广轩, 张朴真, 黄海燕, 等. 郑州-新乡冬季 PM_{2.5} 中元素浓度特征及其源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2027-2035.
- Yan G X, Zhang P Z, Huang H Y, *et al.* Concentration characteristics and source analysis of PM_{2.5} during wintertime in Zhengzhou-Xinxiang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2027-2035.
- [30] 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.
- [31] 吴沛东. 城市固体废物焚烧中铬的形态释放及脱除[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- Wu P D. Release and removal of chromium during municipal solid waste incineration[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- [32] 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.
- [33] Wang S B, Yan Q S, Zhang R Q, *et al.* Size-fractionated particulate elements in an inland city of China: deposition flux in human respiratory, health risks, source apportionment, and dry deposition[J]. Environmental Pollution, 2019, **247**: 515-523.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPS) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)