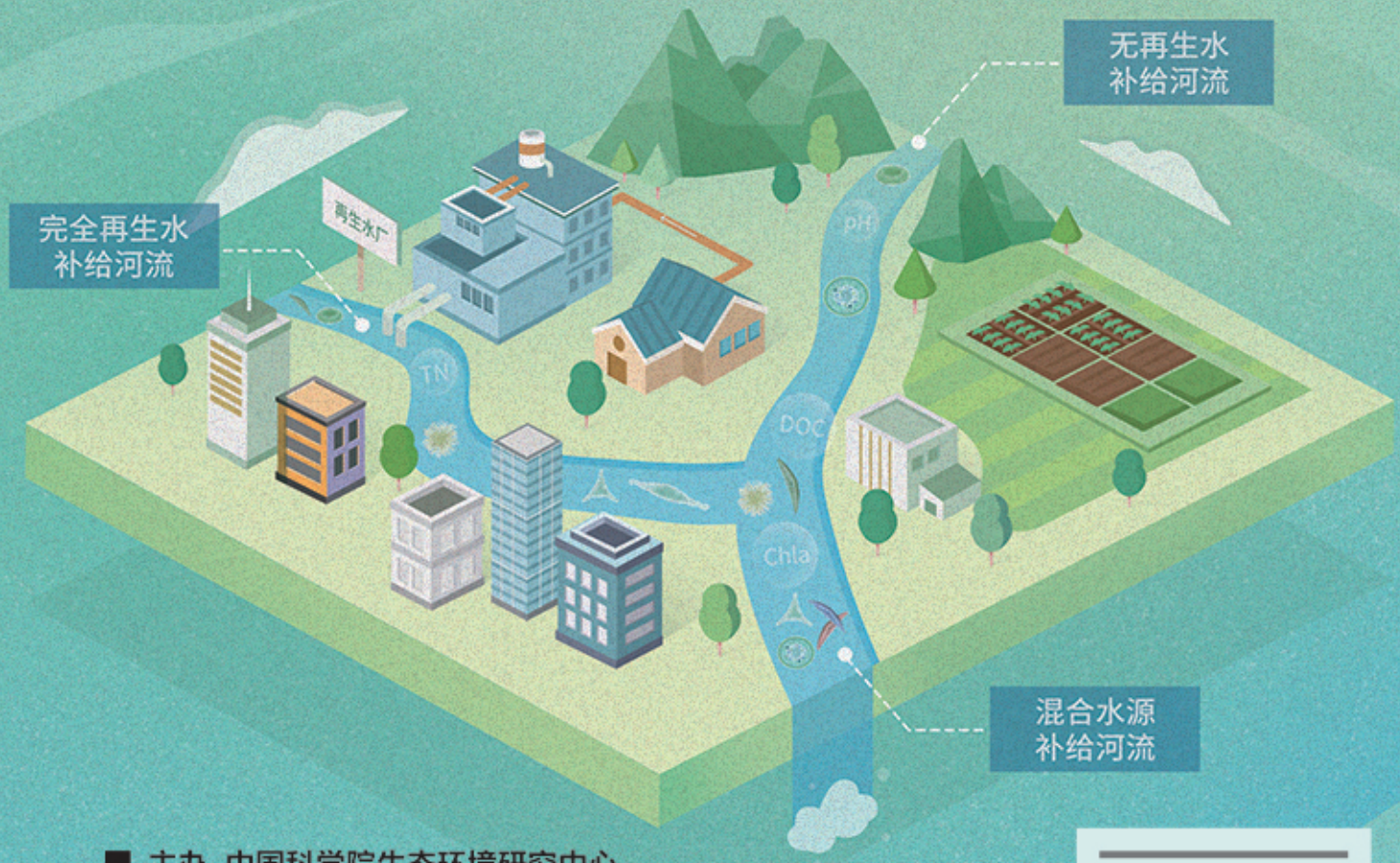
知方知库
Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系
侯颖，李信，白灵，白乙娟，张淑荣，王圣瑞，郑蕾，丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2022年12月
第43卷 第 12 期
Vol.43 No.12

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷 第12期
2022年12月15日

目 次(卷终)

关中平原城市群 $PM_{2.5}$ 时空演变格局及其影响因素 …… 张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华(5333)
中原城市群 $PM_{2.5}$ 浓度驱动因子联动效应及非线性影响 …… 周志衡, 周廷刚, 秦宁(5344)
长株潭城市群 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度时空分布特征及影响因素分析 …… 刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅(5354)
张掖市城区大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的化学组成及来源解析 …… 潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民(5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征与健康风险评价 …… 赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳(5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析 …… 孔令冬, 祁建华, 张旭(5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势 …… 赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳(5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征 …… 谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊瑚, 徐文帅(5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别 …… 杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰(5421)
郑州市夏季大气VOCs污染特征及来源解析 …… 齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵(5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析 …… 杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽(5442)
地下停车场VOCs污染特征与健康风险评价 …… 刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 娄昆, 毛洪钧(5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征 …… 李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟(5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测 …… 严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏(5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送 …… 刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱军, 冉祥滨(5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析 …… 郭树芳, 陈安强, 习斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤(5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系 …… 肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨(5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水源水质的时空变化 …… 张坤锋, 昌盛, 张琦, 王恩瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青(5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中PPCPs分布特征与风险评估 …… 樊月婷, 昌盛, 张坤锋, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青(5522)
北江中上游地表水和沉积物中PAHs和PCBs污染特征和风险评估 …… 昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤锋, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星(5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因 …… 孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰(5547)
三峡水库典型消落带土壤DOM组分特征及其对有效态镉释放影响 …… 张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博(5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环 …… 刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨(5571)
2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析 …… 谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟(5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价 …… 杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇(5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制 …… 苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元(5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 …… 侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中(5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用 …… 高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰(5627)
KOH活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除 …… 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁(5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中Mo(Ⅵ)的吸附机制 …… 练建军, 邬洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平(5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中Cr(Ⅵ) …… 刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜(5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除 …… 吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江(5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析 …… 程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰(5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价 …… 李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏(5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析 …… 马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵(5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析 …… 官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富(5710)
基于PMF模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析 …… 张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌(5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评价 …… 陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚(5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例 …… 刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波(5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价 …… 杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖(5751)
肥料调控强化象草对重度Cd污染农田修复效果 …… 伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒(5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累 …… 杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏(5769)
产多胺细菌提高小麦Cd抗性和消减Cd吸收机制 …… 姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩辉(5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制 …… 高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远(5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉锌的影响 …… 王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强(5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性 …… 竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌(5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响 …… 赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈绮琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣(5819)
基于g-C_3N_4研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性 …… 朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠(5832)
"双碳"目标下中国省域碳排放核算分析 …… 杨柏, 秦广鹏, 邬钦(5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测 …… 杨旭, 刘贤赵(5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析 …… 张涛, 郑钧文, 孙煜璨, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛(5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录 …… (5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第43卷第12期 2022年12月
Vol.43,No.12 Dec.,2022

青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析

孔令冬[1,2], 祁建华[1,2*], 张旭[1,2]

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266237)

摘要: 利用2020年6月至2021年6月期间在青岛地区采集到的42场降水共计54个样品,分析了雨水中Al、Fe、Zn、Cu、Pb、Ni、Cd和V等8种金属元素的浓度、溶解度、来源和影响因素. 除Al、Fe和V主要来自自然源外,其余金属元素受自然源和人为源的综合影响,浓度变化较大. 其中,常量元素浓度ρ(Al)和ρ(Fe)的平均值为(710.9±969.4) μg·L^{-1}和(409.1±503) μg·L^{-1}; 微量元素浓度ρ(Zn)、ρ(Ni)、ρ(Cu)、ρ(Pb)、ρ(V)和ρ(Cd)的平均值分别为(71.7±37.9)、(8.9±14.4)、(7.5±8.5)、(1.8±2.3)、(1.6±1.6)和(0.1±0.1) μg·L^{-1}. 金属元素的溶解度特征与浓度不同,微量元素的溶解度普遍高于常量元素,Ni、Cu、Zn和Pb的溶解度较高,分别为(44.8±28.2)%、(36.2±28.3)%、(34±28.6)%和(14.1±11.8)%; Al和Fe的溶解度较低,分别为(6.5±11.8)%和(6.1±15.8)%. 在连续降水过程中,金属元素的浓度和溶解度变化较复杂. 由于Al和Fe在大气气溶胶中本底值较高,从降水初期到降水中期,Al和Fe的浓度平均值没有明显变化,在这8种元素浓度总和中占比增加1%~3%,而微量元素浓度明显下降,Cu和Cd浓度下降约80%. 当降雨量>20 mm时,Al和Fe的浓度迅速降低,相较于初期下降约1/3,而此时Zn、Cu和Pb等元素的去除率基本饱和,金属元素总去除率为20%~60%. 除Al外,其余元素的溶解度均随降雨量增大而呈现先升后降的趋势,与降水频次、降雨量和金属来源等因素有关. 青岛地区降水中的金属元素的来源从高到低依次为二次气溶胶和生物质燃烧(37.28%)、海盐气溶胶(29.21%)、扬尘(17.91%)、船舶及石油工业(8.36%)和汽车尾气排放及其它活动(7.24%).

关键词:降水; 金属元素; 溶解度; 降雨量; 来源

中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2022)12-5387-12 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202202114

Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao

KONG Ling-dong[1,2], QI Jian-hua[1,2*], ZHANG Xu[1,2]

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: A total of 54 atmospheric precipitation samples were collected from 42 precipitation events in Qingdao from June 2020 to June 2021. The concentration, solubility, sources, and influencing factors of eight metal elements, including Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, and V, were analyzed. Al, Fe, and V were mainly from natural sources, and the other metals were affected by the comprehensive effect of natural and anthropogenic sources. All the metal concentrations varied greatly. Al and Fe were the major elements, with average concentrations of (710.9±969.4) μg·L^{-1} and (409.1±503) μg·L^{-1}, respectively. The other trace elements, Zn, Ni, Cu, Pb, V, and Cd, had concentrations of (71.7±37.9) μg·L^{-1}, (8.9±14.4) μg·L^{-1}, (7.5±8.5) μg·L^{-1}, (1.8±2.3) μg·L^{-1}, (1.6±1.6) μg·L^{-1}, and (0.1±0.1) μg·L^{-1}, respectively. The solubility of trace elements was generally higher than that of major elements. Ni, Cu, Zn, and Pb had solubilities of (44.8±28.2)%, (36.2±28.3)%, (34±28.6)%, and (14.1±11.8)%, respectively. The solubilities of Al and Fe were as low as (6.5±11.8)% and (6.1±15.8)%, respectively. During the continuous precipitation process, the concentration and solubility variation of trace metals were more complex than those of Al and Fe, which had high background values in the atmosphere. From the onset to the middle period of precipitation, the average concentration of Al and Fe changed little, and the proportion of Al and Fe to the sum concentration of these eight elements increased by 1%-3%, whereas the concentration of trace elements decreased obviously; for example, the concentration of Cu and Cd decreased by approximately 80%. When the rainfall exceeded 20 mm, the concentrations of Al and Fe decreased rapidly by approximately one-third compared to those at the initial stage. At this time, the removal rate of trace metals, such as Zn, Cu, and Pb, was basically saturated. The removal rate of the sum concentration of these eight elements was 20%-60%. Except for Al, the solubility of all elements increased at the early stage and then decreased with the increase in rainfall, which was related to precipitation frequency, rainfall, and metal source. The metals in Qingdao precipitation were mainly from secondary aerosols and biomass combustion (37.28%), sea salt aerosols (29.21%), dust (17.91%), the shipping and petroleum industry (8.36%), and automobile exhaust emissions and other activities (7.24%).

Key words: precipitation; metal elements; solubility; rainfall; source

当前,中国面临的大气污染状况日益严重,其中金属已成为大气中重要的环境污染物之一[1]. 大气中的金属物质主要来自汽车尾气、工业生产和生物质燃烧等活动,对人体和环境均会造成不良影响[1,2]. 有研究表明[3],重金属会严重损害人体的神经系统,更易引发人体心血管疾病. 在高营养盐低叶绿素(high nutrient low chlorophyll, HNLC)海域,大气沉降中的Fe和Cu等金属是海洋浮游植物的重

收稿日期: 2022-02-17; **修订日期**: 2022-04-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(U1906215,41775148)
作者简介: 孔令冬(1998~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气污染物环境行为及来源解析,E-mail: 1223243921@qq.com
* 通信作者,E-mail:qjianhua@ouc.edu.cn

要营养源,会对海洋初级生产力产生重要影响[4~6]. 有研究发现[7],在缺氧环境中 Fe 会促进海洋中原核生物的生长. 而高浓度的 Cu 会破坏细胞,抑制浮游植物的光合作用,并可能与不同金属相互作用,共同对植物生长产生协同抑制作用[6].

大气中污染物的去除主要通过干、湿沉降完成,其中大气降水是空气中金属颗粒物去除的湿沉降过程[8]. 与干沉降相比,湿沉降作为一种脉冲式输入源具有随机性,与气候类型和地理环境等密切相关,可能对环境产生更加显著的影响. 比如在地中海气候区,由于降水较少,大气污染物主要以干沉降的形式去除; 而在西欧地区的研究中显示,湿沉降占据该区域大气沉降的 70% 以上[9,10]. 受气候和工业排放强度等因素的影响,降水中金属的浓度存在着较大的空间差异,例如厦门雨水中 ρ(Zn)的平均值为 60 μg·L^{-1}[8],而印度加尔各答报道的雨水中 ρ(Zn)的平均值仅为 26 μg·L^{-1}[11],前者为亚热带海洋性气候区,而后者为热带季风气候区,降水更为充沛,雨水对金属的稀释作用更强; 华北典型内陆城市济南[12]的雨水中 ρ(Zn)的平均值为 92.9 μg·L^{-1},约为华北沿海城市青岛[13]的 3 倍,这主要是由于济南重工业比较发达,城市周围多山加剧了污染物的富集. 此外,有研究发现[11,13],青岛和印度等地区雨水中微量元素的总浓度基本呈现冬、春季高于夏、秋季的特征,这主要由于不同季节金属元素的来源和降雨量存在较大差异.

环境中只有溶解态金属才能对生物产生直接影响[9]. 目前,有研究报道了土耳其雨水中金属元素的溶解度为 14%~61%[14],高于李茜等[13]在青岛的研究结果,特别是 Al 和 Fe 的溶解度高出近一倍,这可能是由于区域气候特征、污染源、降水量和水频率差异所导致. 在伊兹密尔地区的研究发现,经历过较长的干旱期之后,雨水中金属元素的溶解度低于该地区的平均值[14]. 此外,金属元素的溶解性一般会受到降水 pH 的影响[13], Cizmecioglu 等[14]的研究表明,大气中的 SO_4^{2-}、Ca^{2+} 和 NH_3 等组分会显著影响雨水的 pH,当雨水酸性增强时,金属元素的溶解度会随之上升. Heal 等[15]发现人为源更可能是水溶性金属的主要来源,王志文等[16]发现雨水中 Fe 和 P 的溶解度与降雨量相关. 虽然已有部分降水中金属浓度与溶解度的研究,但是,对金属浓度和溶解度在持续降水过程中的变化仍然知之甚少,对大气降水中溶解态金属特征和影响因素的系统研究还相对缺乏.

由于青岛位于山东半岛东部,与黄海海域相接,受温带季风气候影响,降水充沛且具有显著的海洋性气候特点,故湿沉降对该区域大气金属污染物的去除扮演着重要角色. 同时,作为中国东部主要沿海城市之一,青岛地区人口密集,工业发达,环境变化和人为活动对该地区的环境造成了一定的影响[17]. 因此,本研究于 2020 年 6 月至 2021 年 6 月采集了青岛近岸的大气降水样品,分析了降水中 Al、Fe、Zn、Cu、Pb、Ni、Cd 和 V 的浓度和溶解度,讨论金属元素的浓度和溶解度的变化特征,分析其影响因素,以期为探究金属元素对陆地和海洋生态系统的影响提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

2020 年 6 月~2021 年 6 月在中国海洋大学崂山校区(36°16′N, 120°05′E)观测平台采集青岛大气降水样品,距离海岸约 7 km (见图 1). 使用 ZR-3901 型全自动降水采样器(青岛众瑞智能仪器有限公司)对降水进行自动采集,盛装于聚四氟乙烯样品瓶,采样口距地面 1.5 m. 每次降水发生时,采样器自动开启并收集雨水,当降雨量累计满 10 mm 后自动切换至下一个样品瓶,降水结束后及时取回样品. 根据国家降水等级划分标准[18],依据降水量分为小雨(<10 mm)、中雨(10~20 mm)和大雨(>20 mm),共收集 42 场降水总计 54 个有效样品,包

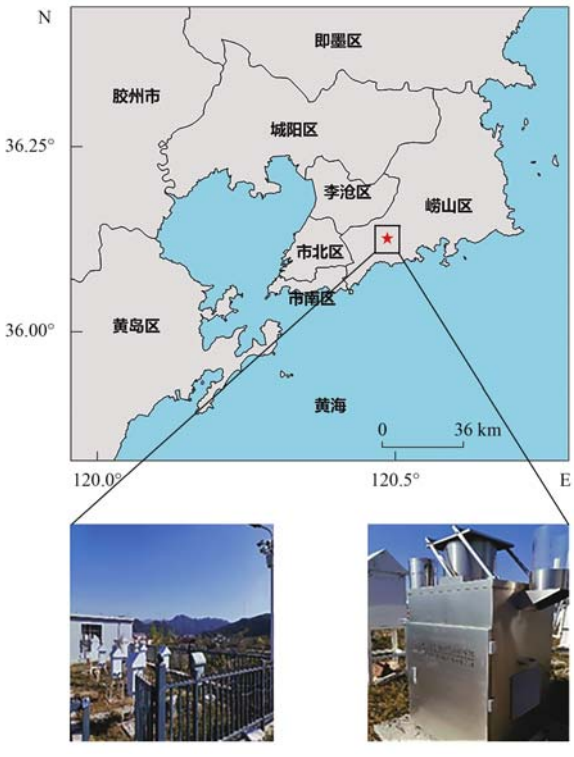


图 1 青岛市近海区域降水采集点站位示意

Fig. 1 Location of precipitation sampling site in the coastal region of Qingdao

含 9 场连续降水的分时段样品. 采样期间使用标准雨量计对降水量进行同步记录,部分样品降雨量低(<2 mm)无法满足分析要求,为无效样品,本文未统计.

所采集的样品带回实验室后分装为 4 份:一份立刻使用 pH 计测定其 pH 值; 一份直接保存,用于测定总态金属; 一份经 0.45 μm 滤膜过滤后保存,用于测定溶解态金属; 另一份经 0.45 μm 滤膜过滤后保存,用于测定水溶性无机离子. 分装后的样品于 -20℃冷冻保存,并在一个月内完成处理测定. 使用 30 mL Milli-Q 水作为现场空白.

1.2　样品分析

对测定总态金属的样品采用湿法消解进行前处理:取 5 mL 雨水样品,向样品中加入 2 mL 65% 的 HNO_3(优级纯)和 1 mL 65% 的 HF(优级纯),在高压聚四氟乙烯消解罐中 180℃消解 48 h. 消解完成后,取出聚四氟乙烯罐,并在 180℃下加热除酸,直至其近干[13]. 使用 2% 硝酸将残留物溶解,定容至 25 mL. 处理后样品溶液盛放在高密度聚乙烯瓶中,于 -20℃冷冻保存待测. 用 ICP-MS (美国, PerkinElmer ELAN DRCII) 进行总态和溶解态金属浓度测定.

用于测定降水中水溶性离子的样品解冻后,使用 ICS1100 型离子色谱仪(美国,Dionex)测定气溶胶中水溶性无机离子(NH_4^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、NO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^-). 取与实际降水样品相同体积的现场空白进行同步处理. 样品分析的详细过程见文献[19].

样品采集与处理过程中所使用的器皿均预先经过酸洗处理,以确保实验过程中样品不受玷污. 所有浓度均经过现场空白校正.

1.3　数据分析

1.3.1　加权平均浓度

由于雨水 pH 及其所含化学组分浓度与降雨量相关,故文中所涉及到 pH 及化学组分未经特殊说明均为加权平均值[16]:

$$\overline{c_v} = \sum_{i=1}^{n}(c_i \cdot Q_i) \Big/ \sum_{i=1}^{n} Q_i \qquad (1)$$

式中,$\overline{c_v}$为一次完整降水中化学组分(金属元素和水溶性离子)的加权平均值; n 为降水次数; c_i 为一次降水中化学组分浓度,μg·L^{-1}; Q_i 为一次降水的降水量,mm.

$$\overline{pH_v} = -\log_{10}\left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(c_i \cdot Q_i)}{\sum_{i=1}^{n} Q_i}\right] \qquad (2)$$

$$c_i = 10^{-pH} \qquad (3)$$

式中,$\overline{pH_v}$为一次完整降水 pH 的加权平均值; c_i 为一次降水中 H^+ 浓度,μg·L^{-1}; pH_i 为一次降水的 pH 值; 其余参数同式(1).

1.3.2　富集因子法 (enrichment factor, EF)

本研究以 Al 作为参考元素[20],计算降水样品中金属元素的富集因子(EF),分析判断元素来源. 由于连续降水中期和后期污染物的去除主要以云内清除为主,对大气颗粒物的去除效果有限[16],故本研究所涉及的连续降水的 EF 值以金属元素的前期浓度值进行计算,降水样品中元素的 EF 使用公式(4)计算:

$$EF = (c_i/c_{Al})_{样品}/(c_i/c_{Al})_{土壤} \qquad (4)$$

式中, c_i 和 c_{Al}分别为降水和土壤中考察元素 i(Fe, Zn, Ni, Pb, Cu, Cd 和 V)和参考元素(Al)的含量. 本地区土壤中的元素含量源于文献[21]. 元素 i 的 EF 值越大,表示元素 i 受人为活动影响越大,参考标准为[20]:当 EF <1 时,元素 i 主要来自自然环境; 当 1 ≤EF <10 时,元素 i 为轻度富集; 当 10≤EF <100 时,元素 i 为中度富集; 当 EF≥100 时, 元素 i 为重度富集.

1.3.3　正定矩阵因子分解法 (positive matrix factorization, PMF)

在本研究中,利用美国环保署推荐的正定矩阵因子分解法来确定降水中金属元素的来源. 该模型可依据大气颗粒物中不同化学组分的时间变化差异识别和量化排放源,通过提前预设合理的示踪物能够保证模型具有较好的可解释性,这是目前气溶胶和降水领域常用的源解析受体模型[22,23]. PMF 的分析原理参考文献[24]. 对于金属元素的不确定度,如果测定金属元素浓度小于或等于所用的方法检测限(MDL),则不确定度(Unc)使用公式(5)计算:

$$Unc = (5/6) \times MDL \qquad (5)$$

如果金属元素浓度大于所使用的 MDL,则代入误差函数 (error fraction) 和金属元素浓度 (concentration),此时不确定度(Unc)使用公式(6)计算:

$$Unc = [(error\ fraction \times concentration)^2 + (0.5 \times MDL)^2]^{1/2} \qquad (6)$$

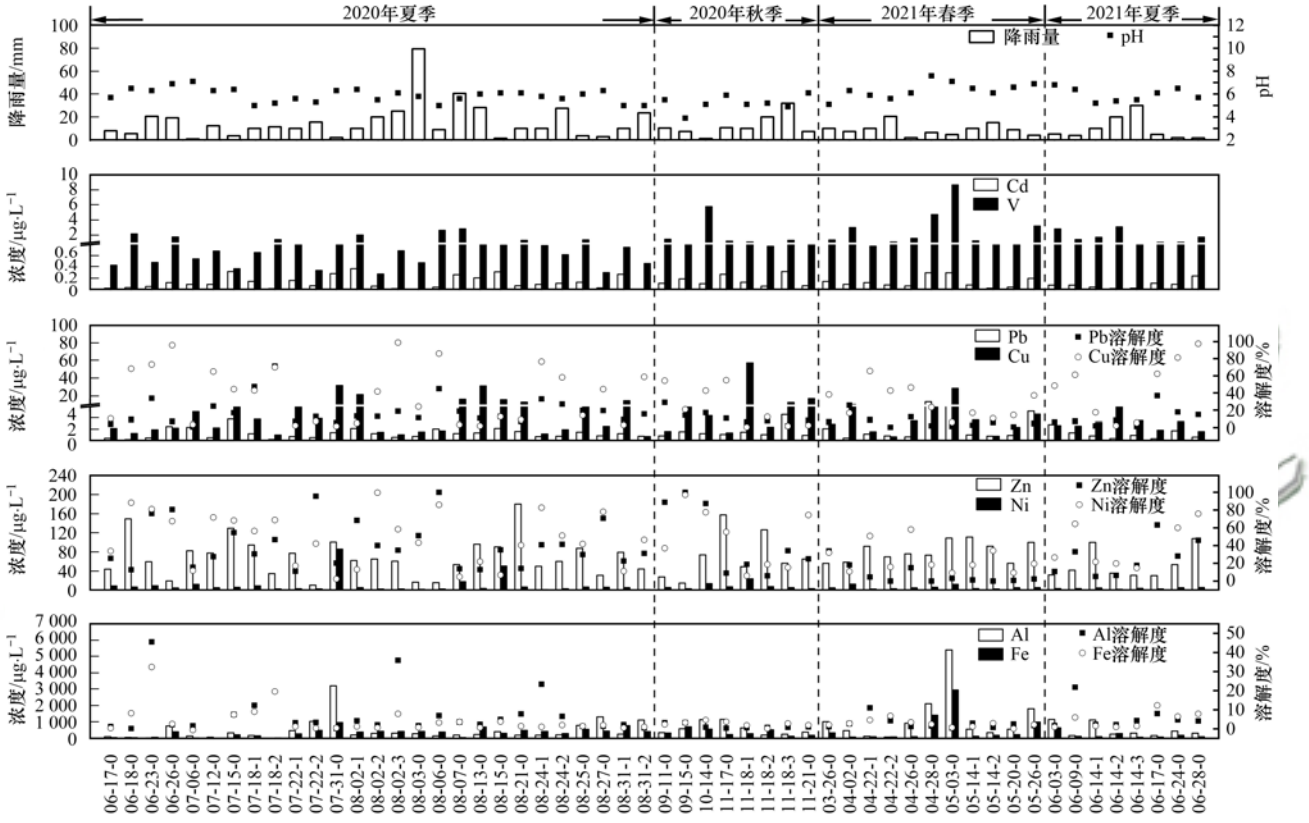
本研究中模拟残差位于 -2 ~ 2 范围内,模型预测浓度与观测浓度显著相关($r^2 = 0.91$),表明拟合结果合理[4].

2　结果与讨论

2.1　青岛大气降水中金属浓度及溶解度特征

研究期间,青岛地区记录到的总有效降雨量达

566.6 mm,与 2011 ~ 2016 年青岛统计年均降雨量 584.2 mm[25]基本持平. 本文所测定的 Al、Fe、Zn 和 Cu 等 8 种元素的浓度中,常量元素 Al 和 Fe 的浓度最高, ρ(Al)和ρ(Fe)范围分别为 25.8 ~ 5 402.7 μg·L^{-1}和 15.9 ~ 2 962.3 μg·L^{-1}(图 2),加权平均值为 710.9 μg·L^{-1}和 409.1 μg·L^{-1}(表 1). 除土耳其外[26],显著高于其他主要城市站点(表 1). 一般认为 Al 和 Fe 与地壳源关联性较强. Fe 的 EF 处于 0.2 ~ 6.2,也表明了其主要为地壳源(图 3). 此外,青岛位于亚洲沙尘的传输路径上,易受沙尘事件影响[4]. 通过卫星数据得知(https://disc.gsfc.nasa.gov/),采样期间,青岛地区共经历了 7 次沙尘事件,其中 2021 年 4 月 16 日与 5 月 7 日发生了两次沙尘事件,时间间距较短,而在此期间的降水中 Al 和 Fe 含量明显上升,Cu 和 V 也出现类似的响应,可能受到沙尘影响. 在新疆昌吉雨水的研究表明[27],沙尘暴期间降水中 Na、Mg 和 Al 等地壳元素的浓度显著升高. 陆源输入增强也可能导致雨水中的金属元



横坐标表示样品编号,由日期(月-日)和数字组成,其中数字"0"表示一场降水样品,数字"1、2 和 3"分别表示一场连续降水的前、中和后期

图 2 2020 年 6 月至 2021 年 6 月青岛沿海地区降雨量、降水样品 pH、金属元素浓度和溶解度

Fig. 2 Rainfall, pH, concentration, and solubility of metal elements in atmospheric precipitation in the coastal region of Qingdao from June 2020 to June 2021

表 1 世界不同地区降水中金属元素的浓度[1)]/μg·L^{-1}

Table 1 Concentrations of metal elements in atmospheric precipitation in different areas of the world/μg·L^{-1}

类型	站点	Al	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	V	文献
内陆	济南	18.9	29.4	92.9	2.7	8.1	1.5	0.5	—	[12]
	唐山	247.7	291	88.7	5.4	18.3	1.4	0.3	1.4	[31]
	北京	—	—	24.5	3.0	—	—	0.2	0.8	[32]
	昌吉	9.3	47.9	18.3	9.9	0.27	2.12	0.1	5.2	[27]
	土耳其	980	750	0.1	6.1	19.1	4.1	9.5	2.2	[26]
沿海	青岛	710.9	409.1	71.7	7.5	1.8	8.9	0.1	1.6	本研究
	青岛	385	193	30.4	—	3.8	—	—	1.1	[13]
	深圳	60.8	—	27.1	3.1	1.3	0.9	0.3	2.5	[29]
	厦门	—	—	60	28.8	1.4	7.4	0.2	0.4	[8]
	印度	24	14	26	3.7	0.7	4.8	0.1	0.5	[11]
	英吉利海峡	—	—	11.6	0.9	1.7	—	0.08	—	[10]
	土耳其	484.5	743.2	50.2	3.94	11.4	7.2	0.8	—	[28]

1)"—"表示文献中无相应数据

素浓度明显上升，表 1 中土耳其内陆站点[26] Al 和 Fe 的浓度明显高于该国沿海站点[28]的值. 在微量元素中，ρ(Zn) 值最高，在 14.5 ~ 180.2 μg·L^{-1}之间变动，平均值为 71.7 μg·L^{-1}. Zn 的 EF 值很高，处于 22.2 ~ 623.7，其中位值为 155.3，是人类活动的重要指示元素，广泛存在于各个生产活动中，如工业生产、汽车尾气和金属加工等[7]. 与其他站点相比，本地区雨水中 Zn 的浓度仅低于济南，同时也超过了近期青岛的观测值[13]，表明青岛地区地表水或土壤有可能会受到 Zn 污染，并且风险正呈现上升趋势. 其余微量元素浓度 ρ(Cu)、ρ(Pb)、ρ(Ni)、ρ(Cd)和ρ(V)较低，其范围在 0 ~ 90 μg·L^{-1}之间，平均值均低于 10 μg·L^{-1}，其中ρ(Cd)的平均值最低，仅为 0.1 μg·L^{-1}. ρ(Ni)的平均值为 8.9 μg·L^{-1}，高于表 1 中其他站点数值，包括厦门[8]和深圳[29]等同类型沿海城市. 有研究表明 Ni 和 V 与重油燃烧有关[30]，故经常作为船舶排放的指示物. 因此，青岛地区的降水可能受到来自海上船舶尾气的影响. 除 V 的富集因子低于 10 外，其余微量元素中 Pb、Cu 和 Ni 的 EF 中位值处于 10 ~ 30 之间，而 Cd 的 EF 中位值为 155. 这说明青岛降水中 Zn、Cd、Pb 和 Cu 等微量元素主要来源于人为源，受到了汽车尾气和工业燃煤等活动的影响[30]，导致显著富集；另一方面，研究期间降水样品中微量元素的 EF 变动范围较大，说明微量元素也有自然源，同时受到人为活动和自然天气过程(如沙尘和台风等)的共同影响，变化复杂.

与雨水中金属元素的浓度不同，本研究中金属元素溶解度呈现出人为源元素高于自然源元素的特点，说明人为源排放促进了溶解态金属的生成. 由于 Al 和 Fe 主要来源于地壳土壤，故其溶解度在所有考察元素中最低，分别为 6.5% 和 6.1%. 该结果与李茜等[13]的研究基本一致，但比土耳其的报道值[26]约低一倍，这与金属来源存在地理及大气环境差异有关. 微量元素在雨水中的溶解度从高到低依次为：Ni(44.8%)、Cu(36.2%)、Zn(34%)和 Pb(14.1%)，其中，Zn 和 Pb 的溶解度低于之前该区域的研究结果[13]，这可能与降水 pH 和金属在大气环境中的富集程度有关. 有报道称，金属元素的溶解度与金属离子的形式有关，而金属盐在土壤或水中的水解主要取决于阴离子平衡、氧化还原条件和酸度等条件[9]. 由于雨水样品中溶解态 Cd 和 V 浓度低于检测限，故本文不讨论 Cd 和 V 的溶解度.

青岛地区的降水受季节影响明显. 本研究中，除冬季(12 月至次年 2 月)未采集到有效降水外，采集样品中约有 64% 来自夏季(6 ~ 8 月)，而后依次为春季(3 ~ 5 月)和秋季(9 ~ 11 月)，分别占全年样品数的 21% 和 15%. 夏季降雨量达 378.8 mm，占全年降雨量的 67%. 青岛夏、秋季降雨中 Al、Fe、Pb 和 V 的浓度明显低于春季(表 2)，这与 2016 年青岛地区的研究结果一致[13]，该研究表明青岛在冬季和春季暴发霾和沙尘等污染事件频率较高，而降水频率低，会导致降水中污染物含量增加. 青岛春季沙尘多发，强风携卷大量地面尘埃使空气中颗粒物明显增多，沙尘天气不仅导致矿尘物质增多，附着在颗粒物上的人为源污染物质如 Pb 和 Zn 的含量等也会升高[33]. 有研究表明[13]，青岛地区雨水中 Al、Fe、Pb 和 Zn 等金属元素的浓度均表现为春季高于夏季，特别是 Fe 在春季中的浓度(~ 360 μg·L^{-1})达到了夏季(~20 μg·L^{-1})的 18 倍. 微量元素在夏季和秋季降雨中浓度相近，但 Al 和 Fe 在夏季降水中的浓度相较于秋季低 20% ~ 30%，故整体上由于夏季雨量大、雨水冲刷作用更强烈，降水中金属元素含量较低. 金属元素溶解度的季节特征与浓度不同，常量元素 Al 和 Fe 在夏季的溶解度明显高于其他季节，而 Cu、Pb 和 Zn 等微量元素在春季的溶解度仅为 8% ~ 27%，夏、秋季则达到 14% ~ 60%，这可能与其来源的季节差异有关[34]. 富集因子结果显示(表 3)，Fe 和 V 在不同季节的 EF 均 < 10，说明 Fe 和 V 主要为自然源，且来源无显著的季节差异. 降水中 Zn、Cd、Ni、Pb 和 Cu 在夏季的 EF 值为春季的 3 ~ 5 倍，主要表现为中度 ~ 重度富集，除 Zn 外，所有金属元素在春季的 EF 值均为全年最低，表明春季受沙尘和扬尘等自然源的显著影响. 有研究表明[33]，青岛近岸大气气溶胶中 Pb 和 Cd 等重金属在非沙尘期主要呈细模态分布，而沙尘期间，其在 2.1 ~ 4.7 μm 粗粒径段上出现次峰，且该粒径段 EF 均小于 10，这说明自然源贡献上升会导致金属在粗模态分布增加，且金属富集程度降低.

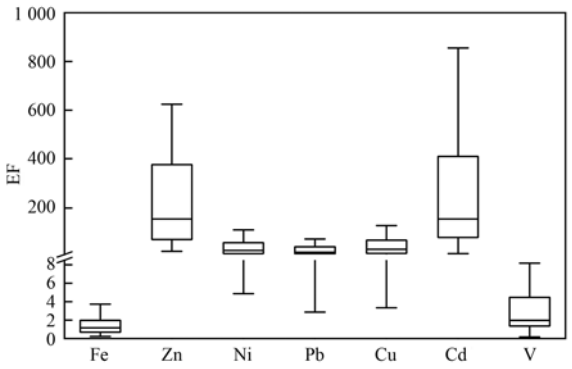


图 3　青岛沿海区域降水中金属元素富集因子

Fig. 3　Enrichment factors of metal elements in atmospheric precipitation in the coastal region of Qingdao

表 2 青岛沿海区域不同季节降水中金属元素的浓度及溶解度[1)]

Table 2 Concentration and solubility of metal elements in atmospheric precipitation in different seasons in the coastal region of Qingdao

元素	春季		夏季		秋季		全年均值	
	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%
Al	1 432.9 ±1 626.1	2.3 ±1.9	478.7 ±635.2	9.0 ±14.2	672.7 ±382	1.6 ±1.3	710.9 ±969.4	6.5 ±11.8
Fe	706.5 ±967.3	2.3 ±1.5	311.4 ±250.9	8.1 ±19.5	402.3 ±198.9	2.8 ±1.3	409.1 ±503	6.1 ±15.8
Zn	78.5 ±21	8.6 ±11.7	69.6 ±40.3	38.0 ±24	70.5 ±50.6	54.2 ±42.2	71.7 ±37.9	34.0 ±28.6
Cu	7.0 ±8.5	27.3 ±15.7	7.1 ±8.2	40.4 ±32	10.2 ±10.6	30.2 ±23.6	7.5 ±8.5	36.2 ±28.3
Pb	3.6 ±4.5	6.8 ±7.9	1.3 ±0.9	16.6 ±12.8	1.2 ±0.3	14.3 ±8.2	1.8 ±2.3	14.1 ±11.8
Ni	6.1 ±3.7	23.6 ±15.5	10.1 ±17.7	48.7 ±28	7.6 ±5.2	59.1 ±30.6	8.9 ±14.4	44.8 ±28.2
Cd	0.1 ±0.1	—	0.1 ±0.1	—	0.1 ±0.1	—	0.1 ±0.1	—
V	2.8 ±2.5	—	1.2 ±0.7	—	1.8 ±1.9	—	1.6 ±1.6	—

1) 溶解态 Cd 和 V 浓度未检出，“—”表示无相应数据

表 3 青岛沿海区域不同季节降水中金属元素的富集因子(EF)

Table 3 Enrichment factor (EF) of metal elements in atmospheric precipitation in different seasons in the coastal region of Qingdao

季节	Fe	Zn	Ni	Pb	Cu	Cd	V
春季	0.9	178.1	19.5	19.6	19.0	133.2	2.5
夏季	2.0	490.9	96.9	35.4	75.3	340.8	5.2
秋季	1.5	125.8	29.3	14.4	66.3	149.5	2.2

2.2 连续降水过程中金属变化特征

通过观察连续分时段降水过程可以发现(图 2 和图 4)，雨水中 Al 和 Fe 占比超过 95%，微量元素占比较低，但在降水的不同阶段，雨水中金属元素的浓度及各金属元素占这 8 种元素含量总和的比例发生了明显变化. 本研究期间，9 场连续降水过程中金属的变化趋势类似，Al 和 Fe 的浓度在降水初期至降水中期无明显变化，在降水中期至降水末期，Al 和 Fe 的浓度则普遍呈现出明显下降的趋势，而 Zn、Ni、Pb 和 Cu 在各个时期均呈现出相似的变化趋势. 为方便讨论，将 9 场连续降水过程的金属浓度加权平均进行分析. 降水初期，ρ(Al)和ρ(Fe)的值分别为 418.4 μg·L^{-1}和 294.6 μg·L^{-1}，占比为 51%和 33%，微量金属元素浓度均低于 100 μg·L^{-1}，ρ(Cd)的值最低，仅为 0.2 μg·L^{-1}. 降水中期，8 种金属元素的浓度总和由 813.76 μg·L^{-1}下降到 771.22 μg·L^{-1}(表 4)，而 Al 和 Fe 所占比例分别增加了 1%和 3%，尽管有研究表明，粒径较大的颗粒物在降雨中更易被去除[16]，但 Al 和 Fe 的浓度平均值较降水初期没有明显变化. 而其余元素在降水中期浓度显著降低，所占比例均下降，这可能是由于常量元素在环境中本底含量较高，故强度较低的降水对其清除效果有限. 微量元素浓度在降水中期下降幅度更大. 其中 Cu 和 Cd 浓度下降最显著，ρ(Cu)和ρ(Cd)在降水初期的值分别为 12.8 μg·L^{-1}和 0.2 μg·L^{-1}，至降水中期下降约 80%. 该现象一方面由于空气中微量元素含量远低于 Al 和 Fe，雨水冲刷导致其浓度快速降低；另一方面，有研究发现当环境湿度较高时，颗粒物易凝结使粒径变大[35]，这可能进一步加速富集在细粒子中微量元素的去除. 降水末期，金属元素浓度进一步降低到 566.84 μg·L^{-1}，ρ(Al)和ρ(Fe)的值开始迅速下降，分别从降水中期的 399.7 μg·L^{-1}和 305.1 μg·L^{-1}下降到 296.6 μg·L^{-1}和 208.7 μg·L^{-1}；除 Zn 外，其余元素的浓度基本保持稳定或略有增加，表明微量元素浓度在降水末期保持稳定在较低水平，降水对其去除效率已达到饱和. 在重庆地区的研究发现[36]，累计降水量仅与 PM_{10}浓度呈显著负相关，而与 $PM_{2.5}$浓度关系不大，表明降水对空气中粗颗粒的去除作用更明显. 有研究表明[16]，在连续降水过程中，降水末期会出现细颗粒物浓度回升的现象，大部分微量元素主要富集在细颗粒物中，故浓度有所增加. 此外，在降水末期，各金属元素的比例与降水初期相对一致，故当雨量足够大时(>20 mm)，雨水中金属元素浓度显著降低，金属元素的总清除率为 20%~60%，但金属元素组成比例基本稳定，与之前的研究结果基本一致[13,37].

与浓度变化不同，不同金属元素在持续降水过程中的溶解度变化更加复杂. 在持续降水过程中，Al 的溶解度在降水初期最高，达到 12.6%，并在降水中后期持续下降到 2.4%，结合浓度变化可知，青岛夏季雨水中溶解态 Al 含量较高，降水主要清除了 Al 的可溶解组分，这可能是由于青岛夏季雨水冲刷作用较强，空气中地壳源 Al 相对较少，而溶解态 Al 主要富集在细颗粒物上，而降水末期主要发生的云内清除过程则主要作用于直径 <1 μm 的颗粒物[16]. 除 Al 外，其余元素的溶解度从降水初期到降水末期呈现出先升高后降低的变化趋势. 一般认为 pH 降

低有利于金属元素的溶解[13]，然而，降水中仅有 Zn 和 Fe 的溶解度与 pH 具有较高的负相关性（图 5），Zn 的溶解度与 pH 的相关系数 $r = -0.34$，Fe 的溶解度与 pH 的相关系数 $r = -0.63$；其余元素的溶解度与 pH 相关性较弱，这与 Cizmecioglu[14] 的研究结果相似. 这说明，在青岛研究期间，pH 不是影响金属溶解度的关键因素. 本研究中，除去一个异常值（pH =3.6）外，其余雨水的 pH 均处于 5.0～7.6，有研究表明[26]，当雨水 pH >5 时，pH 对雨水中金属元素的溶解度的影响程度有所降低. 可见本研究中金属元素溶解度对 pH 值的低依赖性可能是由于 pH 在较小范围内浮动所致. 因此，降水中金属元素的溶解度主要受到降水强度、金属排放源和存在形态等因素的影响.

表 4　青岛沿海区域连续降水过程不同阶段（初期、中期和末期）中金属元素的浓度及溶解度[1)]

Table 4　Concentration and solubility of metal elements in different periods of continuous precipitation (preliminary stage, mid-term stage and late stage) in the coastal region of Qingdao

元素	降水初期（pH =5.6）		降水中期（pH =5.4）		降水末期（pH =5.5）	
	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%	浓度/μg·L^{-1}	溶解度/%
Al	418.4	12.6	399.7	10.2	296.6	2.4
Fe	294.6	3.3	305.1	3.9	208.7	1.6
Zn	79.3	18.9	59.7	32.1	49.1	31.8
Cu	12.8	25.8	2.3	37	5.7	22.4
Pb	1.2	13.5	0.7	19.2	2.0	10.4
Ni	6.3	32.1	2.7	37	3.7	48.0
Cd	0.2	—	0.04	—	0.1	—
V	1.1	—	0.8	—	0.9	—

1）多数样品溶解态 Cd 和 V 的浓度低于检测限，“—”表示无相关数据

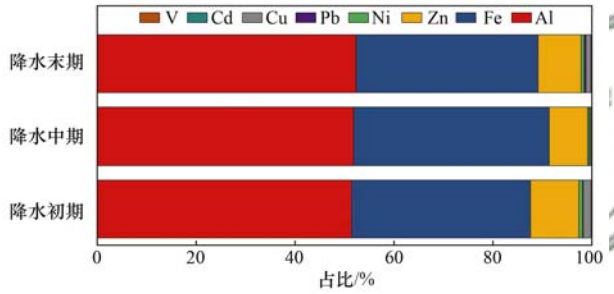


图 4　青岛沿海区域不同降水阶段中金属元素的组成特征

Fig. 4　Composition characteristics of metal elements in different precipitation stages in the coastal region of Qingdao

2.3　影响青岛大气降水中金属溶解度的因素

为了解金属元素溶解度的影响因素，对降水中金属元素的溶解度与降水频次、降水量和排放源的关系进行了讨论. 对比单月降水频次与金属溶解度发现（图 6），2020 年 8 月共统计到 11 次完整降水，频次最高，2020 年 10 月和 2021 年 3 月各统计到 1 次完整降水，频次最低. Al 和 Fe 的溶解度整体上随着降水频次的降低而下降，从 8%～10% 下降到 0～3%，一方面，说明一定时期内降水间隔增大不利于以地壳源为主的 Al 和 Fe 的溶解，另一方面，高频率的降水对粗颗粒物中难溶性 Al 和 Fe 化合物的清除可能进一步导致金属的可溶解组分占比上升. 有研究表明[38]，降水时长越长且频率越高，对大气污染物的去除效果越好. 而在以 Zn、Pb 和 Cu 等为代表的人为源金属元素中，没有发现类似的规律，Cu、Ni 和 Zn 在 2020 年 9 月和 10 月的溶解度明显高于其他月份. 由于微量元素具有相对地壳元素更丰富的来源，影响因素较为复杂，因此，这可能与降水中所含酸组分浓度和金属元素的来源及存在形态有关.

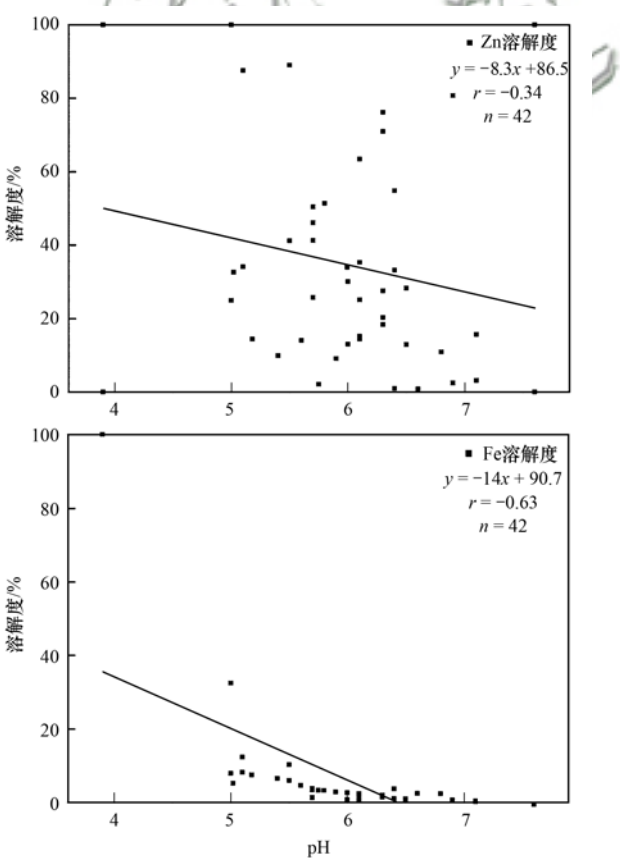


图 5　青岛沿海区域雨水中 Zn 和 Fe 溶解度与 pH 的关系

Fig. 5　Correlation between the solubility of Zn, Fe, and pH in atmospheric precipitation in the coastal region of Qingdao

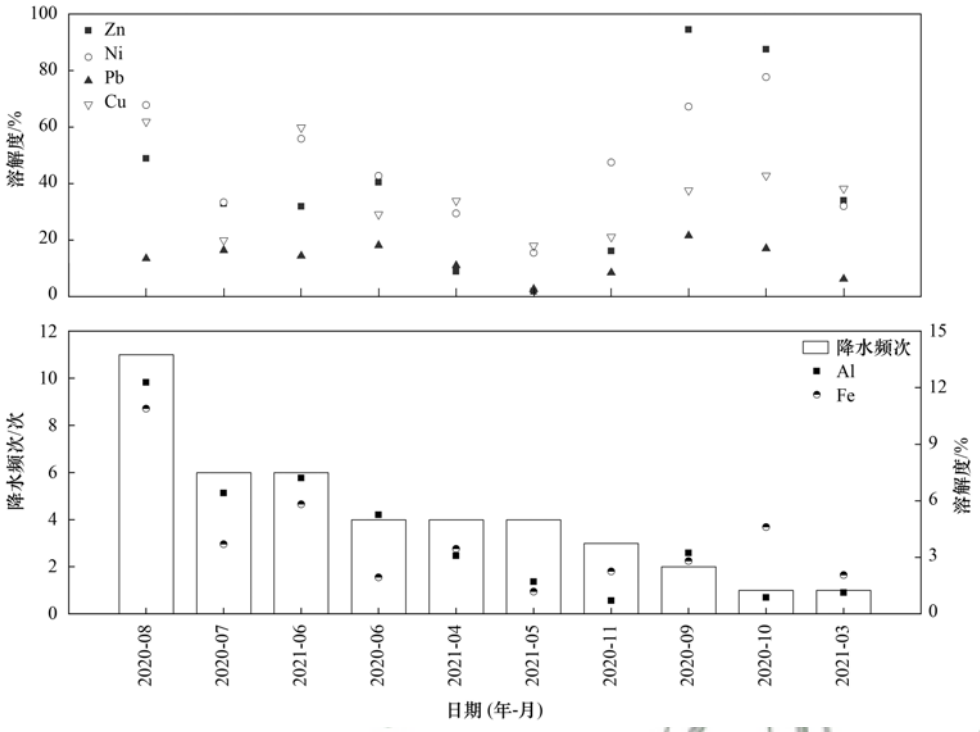
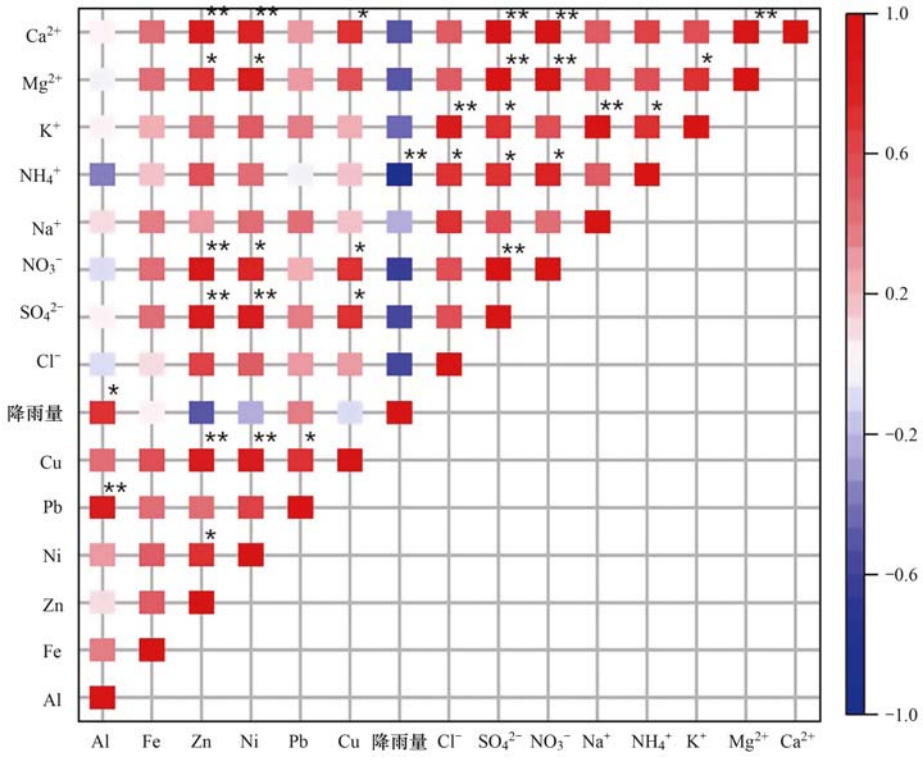


图 6 青岛沿海区域降水单月频次与金属元素溶解度

Fig. 6 Monthly precipitation frequency and the solubility of metal elements in the coastal region of Qingdao

大气中的 NO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^- 等水溶性无机离子既是环境中重要的酸性物质,又是与排放源密切相关的标志物. 对水溶性无机离子(K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-} 和 Cl^-)、降水量和金属元素溶解度进行相关性分析. 结果表明(图 7),影响降水中常量元素与微量元素溶解度的因素有明显差别:Al 的溶解度与降雨量呈现正相关关系,Spearman 相关系数(s)为 0.703,表明雨水冲刷作用可能会促使雨水中溶解态 Al 比例的增加,Al 主要富集在粗颗粒中,更易与雨水发生机械碰撞而导致



* 表示在 0.05 级别(双尾),相关性显著, ** 表示在 0.01 级别(双尾),相关性显著

图 7 青岛沿海区域降水中金属元素溶解度与降雨量和化学组分的相关性

Fig. 7 Correlation between the solubility of metal elements and chemical composition of atmospheric precipitation in the coastal region of Qingdao

破碎并被溶解清除[16]. 而溶解态微量元素受水溶性离子的影响更加显著. Zn、Ni 和 Cu 的溶解度与雨水中 SO_4^{2-}、NO_3^-、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度显著相关，而 Pb 与 Cu 的溶解度相关性显著（$s = 0.683$），说明 Pb、Zn、Cu 和 Ni 可能有共同的源或经历了大气中相似的物理或化学过程，这与 Heal 等[15]的研究结论类似. 一方面，溶解态金属与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等组分有相同排放源. 有研究表明[30]，工业燃煤和机动车尾气不仅释放 Zn、Cd、Pb 和 Cu 等金属，还会释放出大量 SO_4^{2-} 和 NO_3^-. 在华北地区，煤炭消耗对废气排放的影响最为显著，煤炭消耗每提高 1%，则废气排放量相应提高 1.46%[39]，而青岛地区机动车尾气排放对该市 $PM_{2.5}$ 的贡献约为 15%[40]. 另一方面，降水期间空气湿度较大，气-粒转化生成硝酸盐和硫酸盐等酸化过程加强，也能促进金属的溶解. Gao 等[41]的研究发现，在高湿度环境中二次污染物更易生成，大气中溶解态重金属容易与 $PM_{2.5}$ 中的硝酸盐和硫酸盐发生反应，形成水溶性金属硫酸盐和硝酸盐. 因此，主要来自工业生产活动的水溶性离子等酸性成分可以促进微量元素的溶解，这与 Shi 等[42]的研究结果基本一致.

2.4　青岛大气降水中金属的来源解析

为了解青岛降水中金属元素的来源，本研究基于 2020 年 6 月至 2021 年 6 月期间大气降水中化学组分（金属和水溶性无机离子）的实验结果进行了 PMF 分析，得到了 5 个排放源相关的因子（图 8），分别为海洋气溶胶、船舶及石油工业、扬尘、二次气溶胶及生物质燃烧和汽车尾气及其它活动.

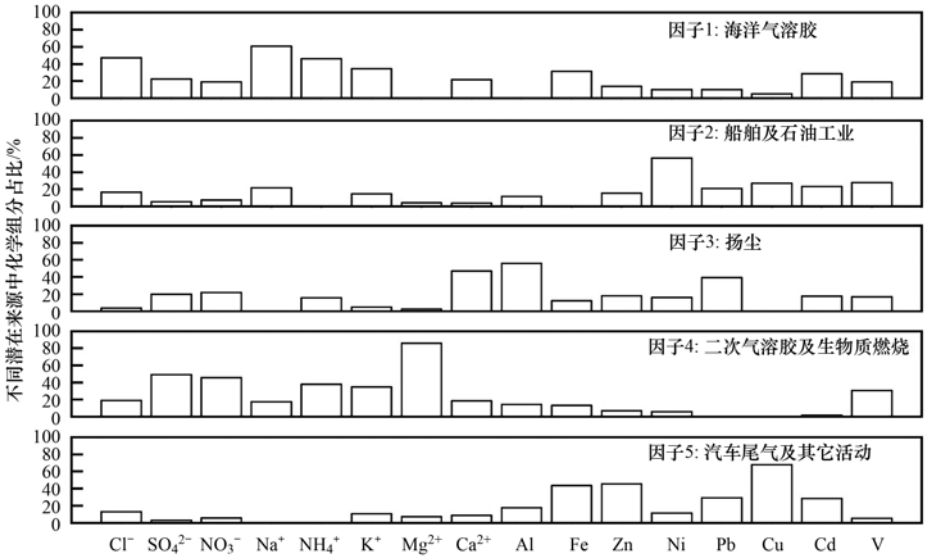


图 8　基于青岛沿海区域降水中化学组分的 PMF 源解析

Fig. 8　PMF source analysis based on chemical components of atmospheric precipitation in the coastal region of Qingdao

第 1 个因子含有大量的 Na^+、Cl^- 和 NH_4^+，可作为海盐指示物，主要来自海洋的机械碰撞过程[30]. Cl^-/Na^+ 为 0.77，低于海水平均值（1.8），这可能是由于大气气溶胶的氯亏损现象所致，即 NO_x 或 HNO_3 直接与气溶胶中 NaCl 反应生成 HCl 后挥发损失[43,44]；也可能与青岛地区 Na^+ 存在多种来源有关，有研究表明[45]，土壤源和人为源也是青岛地区 Na^+ 的重要来源. 因此，因子 1 被解释为海洋气溶胶. 因子 2 中，Ni、Cu、Cd 和 V 等重金属元素负载较高，水溶性离子含量较低. 有研究表明[24]，Ni 和 V 是重油燃烧的重要产物，也经常作为船舶发动机燃烧的指示物，青岛具有众多港口，其中青岛港是中国第二大港口，船舶排放影响不可忽视；王珊珊等[8]在厦门的研究中发现，Cu 和 Cd 的高负载与工业生产过程密切相关，故将因子 2 解释为船舶及石油工业. 因子 3 中，Al 和 Ca^{2+} 在其中呈现出最高的负载（56% 和 47%），Al 广泛存在于地表矿尘物质中，Ca^{2+} 可作为沙尘源示踪物质[46]，因此，本研究中因子 3 解释为扬尘. 因子 4 中，SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、K^+ 和 Mg^{2+} 的负载较高，其中 K^+ 被广泛认为是生物质燃烧的重要指示物，而燃煤生成的 SO_2 和 NO_2 等酸性气体在大气中通过非均相反应会转化为 SO_4^{2-} 和 NO_3^-[16]，因此，将因子 4 解释为二次气溶胶及生物质燃烧. 因子 5 的特征为 Cu、Pb、Zn 和 Fe 等具有较高负载，其中 Cu 在该因子中占比最高，达 68%. 有研究表明[30]，汽车尾气和金属冶炼过程会产生大量 Cu. 此外，Pb、Zn 和 Fe 等重金属元素广泛存在于金属矿石、化石燃料和工业产品等原材料中，在工业产品的高温生产、化石燃料燃烧和垃圾焚烧等过程中释放出来，进入到大气中并参与区域或更大范围内的迁移和循环[47]. 因此，笔者认为因子五为汽车尾气及其它活动.

对比各因子对青岛地区降水中化学组分的贡献可见(图 9),二次气溶胶及生物质燃烧(37.28%)和海洋气溶胶(29.21%)是最主要的贡献者,其次是扬尘(17.91%)、船舶及石油工业(8.36%)和汽车尾气排放及其它活动(7.24%). 这一结果与之前有关气溶胶的源解析存在一定差异[4,24],主要体现在海洋源贡献的升高以及机动车尾气排放贡献的降低,这与干湿沉降差异以及降水自身的季节分布特征有关. 夏季气溶胶浓度较低,降水频率在一年中最高,气团主要来源于海洋,受海洋源影响强烈[45],而降水导致机动车排放的影响相对减弱.

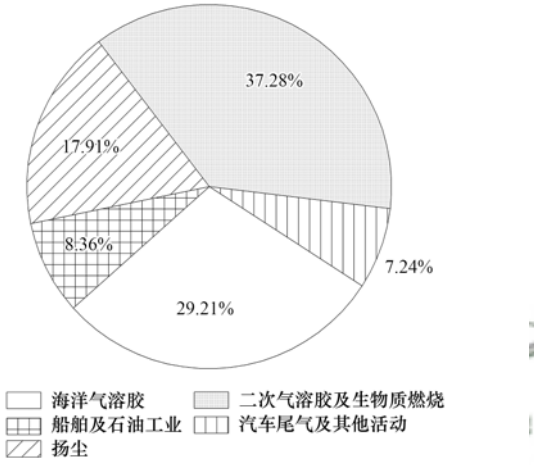


图 9 5 种因子对青岛沿海区域降水中化学组分的贡献

Fig. 9 Contributions of five factors to chemical components of atmospheric precipitation in the coastal region of Qingdao

3 结论

(1) 青岛近岸降水中金属元素浓度处于 0.1 ~ 710.9 μg·L^{-1},地壳元素浓度明显高于微量元素浓度; 溶解度在 6% ~ 45% 变动,呈现为微量元素溶解度显著高于常量元素,这与金属元素的来源、降雨量和酸性组分等因素有关. 降水中 Fe 和 V 的富集因子较低,受人类活动影响较小; Zn、Cd、Pb 和 Cu 等微量元素呈现出中度 ~ 重度富集,EF 值变化范围较大,受到显著的人为源影响.

(2) 青岛市降水中金属元素浓度呈现出春季明显高于夏秋季的季节变化特征,这与春季沙尘和夏季高降水量有关. 金属元素的 EF 值呈现春季较低,夏秋季较高的特点,表明金属元素在春季受自然源的影响较高.

(3) 在连续降水过程中,从降水初期到中期,Zn 和 Pb 等微量元素在雨水中的浓度迅速降低,但是 Al 和 Fe 浓度下降并不明显; 从降水中期到末期,Al 和 Fe 浓度明显减少,而微量元素浓度基本达到稳定,不再变化. 从降水初期到末期,Fe、Cu、Pb、Zn 和 Ni 的溶解度先升高后降低,而 Al 的溶解度从 12.6% 迅速下降到 2.4%.

(4) 降水量与降水频次的增加会导致空气中溶解态 Al 和 Fe 的比例相对增加,溶解态的 Pb、Zn、Ni 和 Cu 与雨水中 SO_4^{2-}、NO_3^-、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度显著相关,主要来自人为排放过程.

(5)金属元素源解析显示,青岛地区降水中金属元素主要来源于二次气溶胶及生物质燃烧(37.28%)和海洋气溶胶(29.21%),其次为扬尘(17.91%)、船舶及石油工业(8.36%)和汽车尾气及其它活动(7.24%).

参考文献:

[1] Feng W L, Guo Z H, Peng C, *et al*. Atmospheric bulk deposition of heavy metal(loid)s in central south China: fluxes, influencing factors and implication for paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **371**: 634-642.

[2] Shi J H, Gao H W, Zhang J, *et al*. Examination of causative link between a spring bloom and dry/wet deposition of Asian dust in the Yellow Sea, China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2012, **117**(D17), doi: 10.1029/2012jd017983.

[3] Shiraiwa M, Ueda K, Pozzer A, *et al*. Aerosol health effects from molecular to global scales [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(23): 13545-13567.

[4] Qi J H, Liu X H, Yao X H, *et al*. The concentration, source and deposition flux of ammonium and nitrate in atmospheric particles during dust events at a coastal site in northern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(2): 571-586.

[5] Buesseler K O, Andrews J E, Pike S M, *et al*. The effects of iron fertilization on carbon sequestration in the southern Ocean [J]. Science, 2004, **304**(5669): 414-417.

[6] Paytan A, Mackey K R M, Chen Y, *et al*. Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, **106**(12): 4601-4605.

[7] Jickells T D, An Z S, Andersen K K, *et al*. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate[J]. Science, 2005, **308**(5718): 67-71.

[8] 王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 等. 厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 4783-4790.
Wang S S, Cheng Y F, Yan J P, *et al*. Distribution characteristics and sources of metal elements in rainwater in Xiamen[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 4783-4790.

[9] Muezzinoglu A, Cizmecioglu S C. Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area[J]. Atmospheric Research, 2006, **81**(1): 1-16.

[10] Deboudt K, Flament P, Bertho M L. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in western Europe[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, **151**(1-4): 335-359.

[11] Majumdar A, Satpathy J, Kayee J, *et al*. Trace metal composition of rainwater and aerosol from Kolkata, a megacity in eastern India[J]. SN Applied Sciences, 2020, **2**(12), doi: 10.1007/s42452-020-03933-2.

[12] 王艳, 刘晓环, 金玲仁, 等. 泰山地区湿沉降中重金属的空间分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(11): 2562-2568.

Wang Y, Liu X H, Jin L R, *et al*. Spatial variations of heavy metals in precipitation at Mount Taishan region [J]. Environmental Science, 2007, **28**(11): 2562-2568.

[13] 李茜, 石金辉, 李鹏志, 等. 青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1520-1526.
Li Q, Shi J H, Li P Z, *et al*. Concentrations and solubility of trace elements in atmospheric precipitation in Qingdao [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1520-1526.

[14] Cizmecioglu S C, Muezzinoglu A. Solubility of deposited airborne heavy metals[J]. Atmospheric Research, 2008, **89**(4): 396-404.

[15] Heal M R, Hibbs L R, Agius R M, *et al*. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM_{10}, $PM_{2.5}$ and black smoke in Edinburgh, UK[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(8): 1417-1430.

[16] 王志文, 郭浩, 谷涵, 等. 黄海近岸大气降水中磷溶解度及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(11): 5060-5068.
Wang Z W, Guo H, Gu H, *et al*. Solubility of phosphorus in rainwater collected in the coastal area of the Yellow Sea and influencing factors[J]. China Environmental Science, 2021, **41**(11): 5060-5068.

[17] 袁刚, 祁建华, 丁雪. 青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1280-1297.
Yuan G, Qi J H, Ding X. Concentrations and patterns of atmospheric particulate nitrogen and phosphorus during different weather conditions in Qingdao coastal region[J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1280-1297.

[18] 张泽铭, 张翠翠, 侯红运, 等.《降水量等级》(GB/T 28592-2012)应用实例[J]. 现代农业科技, 2016, (19): 223, 226.

[19] 谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰. 青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2667-2678.
Xie D D, Qi J H, Zhang R F. Formation and size distribution of the secondary aerosol inorganic ions in different intensity of haze in Qingdao, China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2667-2678.

[20] 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 等. 华中地区冬季灰霾天气下 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4593-4601.
Li X Y, Mao Y, Chen Z L, *et al*. Characteristics and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ under winter haze conditions in central China: a case study of Huanggang, Hubei province [J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4593-4601.

[21] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 2014, **21**(3): 265-306.
Cheng H X, Li K, Li M, *et al*. Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China[J]. Earth Science Frontiers, 2014, **21**(3): 265-306.

[22] 张远远, 戴维, 华楠, 等. 基于不同周期 $PM_{2.5}$ 组成高时间分辨观测的 PMF 源解析研究[J]. 环境科学学报, 2022, **42**(2): 308-317.
Zhang Y Y, Dai W, Hua N, *et al*. PMF source apportionment based on high time-resolved measurements of $PM_{2.5}$ components during different observation periods [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, **42**(2): 308-317.

[23] Sun X, Wang H Q, Guo Z G, *et al*. Positive matrix factorization on source apportionment for typical pollutants in different environmental media: a review [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2020, **22**(2): 239-255.

[24] Zong Z, Wang X P, Tian C G, *et al*. Source apportionment of $PM_{2.5}$ at a regional background site in North China using PMF linked with radiocarbon analysis: insight into the contribution of biomass burning[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(17): 11249-11265.

[25] 夏子瑶, 万夫敬. 1987-2016 年青岛市气候变化特征分析[J]. 现代农业科技, 2018, (4): 171, 173.

[26] Kaya G, Tuncel G. Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(23): 3985-3998.

[27] 刘玉燕, 刘浩峰, 张兰. 沙尘天气对大气湿沉降中金属元素的影响——以新疆昌吉市为例[J]. 干旱区研究, 2015, **32**(1): 149-154.

[28] Özsoy T, Örnektekin S. Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean[J]. Atmospheric Research, 2009, **94**(2): 203-219.

[29] 蒋冰艳, 何龙, 陈德华, 等. 深圳近海区域降水中重金属湿沉降通量及源解析[J]. 环境化学, 2018, **37**(7): 1460-1473.
Jiang B Y, He L, Chen D H, *et al*. Wet deposition flux and sources of heavy metals in precipitation in the coastal area of Shenzhen[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(7): 1460-1473.

[30] Zong Z, Wang X P, Tian C G, *et al*. PMF and PSCF based source apportionment of $PM_{2.5}$ at a regional background site in North China[J]. Atmospheric Research, 2018, **203**: 207-215.

[31] 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 等. 华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3712-3717.
Li Y M, Pan Y P, Wang Y S, *et al*. Chemical characteristics and sources of trace metals in precipitation collected from a typical industrial city in northern China [J]. Environmental Science, 2012, **33**(11): 3712-3717.

[32] 张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 等. 北京城区大气金属元素干湿沉降特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2493-2500.
Zhang G Z, Pan Y P, Tian S L, *et al*. Concurrent measurement of wet and bulk deposition of trace metals in urban Beijing[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2493-2500.

[33] 金同俊, 祁建华, 郗梓延, 等. 一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1562-1574.
Jin T J, Qi J H, Xi Z Y, *et al*. Impact of a dust event on the size distribution of metal elements in atmospheric aerosols at a coastal region and over the ocean[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1562-1574.

[34] 郝娇, 葛颖, 何书言, 等. 南京市秋季大气颗粒物中金属元素的粒径分布[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(12): 4409-4414.
Hao J, Ge Y, He S Y, *et al*. Size distribution characteristics of metal elements in air particulate matter during autumn in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(12): 4409-4414.

[35] 李文慧, 刘杰, 常鹏利, 等. 某铅锌冶炼厂开放源颗粒物及重金属粒径分布特征[J]. 科学技术与工程, 2014, **14**(15): 114-119, 128.
Li W H, Liu J, Chang P L, *et al*. The size distribution characteristics of particles and heavy metals from the open sources in a certain lead-zinc smelter [J]. Science Technology and Engineering, 2014, **14**(15): 114-119, 128.

[36] 王妮, 何太蓉, 刘金萍. 重庆城区夏季降水对大气污染物的清除效果分析[J]. 环境工程, 2017, **35**(4): 69-73.
Wang N, He T R, Liu J P. The scavenging effect of summer

precipitation on removal of atmospheric pollutants in Chongqing downtown[J]. Environmental Engineering, 2017, **35**(4): 69-73.

[37] 范凡, 陆尔, 葛宝珠, 等. 降水对江浙沪 $PM_{2.5}$ 的清除效率研究[J]. 气象科学, 2019, **39**(2): 178-186.
Fan F, Lu E, Ge B Z, *et al*. Analysis on scavenging effect of precipitation on $PM_{2.5}$ in Jiangsu, Zhejiang and Shanghai area [J]. Journal of the Meteorological Sciences, 2019, **39**(2): 178-186.

[38] 武高峰, 王丽丽, 董洁, 等. 北京城区降水对 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 清除作用分析[J]. 中国环境监测, 2021, **37**(3): 83-92.
Wu G F, Wang L L, Dong J, *et al*. Effects of precipitation on the removal of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Beijing urban area [J]. Environmental Monitoring in China, 2021, **37**(3): 83-92.

[39] 陈军, 李世祥. 中国煤炭消耗与污染排放的区域差异实证[J]. 中国人口·资源与环境, 2011, **21**(8): 72-79.
Chen J, Li S X. An empirical research on the regional difference in China's coal consumption and polluting emission[J]. China Population, Resources and Environment, 2011, **21**(8): 72-79.

[40] 吴虹, 张彩艳, 王静, 等. 青岛环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 污染特征与来源比较[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(6): 583-589.
Wu H, Zhang C Y, Wang J, *et al*. Comparative study on pollution characteristics and source apportionment of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Qingdao[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, **26**(6): 583-589.

[41] Gao Y, Ji H B. Microscopic morphology and seasonal variation of health effect arising from heavy metals in $PM_{2.5}$ and PM_{10}: one-year measurement in a densely populated area of urban Beijing [J]. Atmospheric Research, 2018, **212**: 213-226.

[42] Shi J H, Zhang J, Gao H W, *et al*. Concentration, solubility and deposition flux of atmospheric particulate nutrients over the Yellow Sea[J]. Deep Sea Research Part Ⅱ: Topical Studies in Oceanography, 2013, **97**: 43-50.

[43] Genga A, Ielpo P, Siciliano T, *et al*. Carbonaceous particles and aerosol mass closure in $PM_{2.5}$ collected in a port city [J]. Atmospheric Research, 2017, **183**: 245-254.

[44] 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 等. 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(2): 319-325.
Yu L M, Qi J H, Sun N N, *et al*. Study on inorganic nitrogen of aerosol in the Qingdao area and over the Yellow Sea and the South China Sea[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, **27**(2): 319-325.

[45] 刘臻, 祁建华, 王琳, 等. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(7): 2180-2190.
Liu Z, Qi J H, Wang L, *et al*. Seasonal distribution of water-soluble inorganic ions in the atmospheric aerosol in Qingdao[J]. Environmental Science, 2012, **33**(7): 2180-2190.

[46] 庄国顺. 大气气溶胶和雾霾新论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2020.

[47] 闫丽娜, 左昊, 张聚全, 等. 石家庄市大气 PM_1、$PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中重金属元素分布特征及来源的对比研究[J]. 地学前缘, 2019, **26**(3): 263-270.
Yan L N, Zuo H, Zhang J Q, *et al*. Comparative study on the distribution characteristics and sources of heavy metal elements in PM_1, $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Shijiazhuang City[J]. Earth Science Frontiers, 2019, **26**(3): 263-270.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 43 No. 12

Dec. 15, 2022

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of $PM_{2.5}$ and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration ····· ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, *et al.* (5333)

Linkage Effect and Nonlinear Impact of $PM_{2.5}$ Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration ····· ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning (5344)

Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of $PM_{2.5}$ and O_3 in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China ····· LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, *et al.* (5354)

Chemical Composition and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Zhangye City ····· PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, *et al.* (5367)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of $PM_{2.5}$ Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019 ····· ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, *et al.* (5376)

Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao ····· KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu (5387)

Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021 ····· ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, *et al.* (5399)

Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province ····· XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, *et al.* (5407)

Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification ····· YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, *et al.* (5421)

Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China ····· QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, *et al.* (5429)

Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou ····· YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, *et al.* (5442)

Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage ····· LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, *et al.* (5453)

Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles ····· LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, *et al.* (5464)

Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste ····· YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, *et al.* (5470)

Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River ····· LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, *et al.* (5478)

Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River ····· GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, *et al.* (5491)

Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River ····· XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, *et al.* (5499)

Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources ····· ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, *et al.* (5509)

Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic ····· FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, *et al.* (5522)

Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beijiang River ····· CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, *et al.* (5534)

Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area ····· SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, *et al.* (5547)

Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir ····· ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, *et al.* (5560)

Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water ····· LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, *et al.* (5571)

Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019 ····· XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, *et al.* (5585)

Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsuhai Lake ····· DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, *et al.* (5598)

Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff ····· SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, *et al.* (5608)

Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources ····· HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, *et al.* (5616)

Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs ····· GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, *et al.* (5627)

Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution ····· XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, *et al.* (5635)

Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(Ⅵ) ····· LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, *et al.* (5647)

Removal of Cr(Ⅵ) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on *Eucalyptus* Biochar ····· LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, *et al.* (5657)

Removal of Pb(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus ····· WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, *et al.* (5667)

Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan ····· CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, *et al.* (5676)

Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai ····· LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, *et al.* (5687)

Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing ····· MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, *et al.* (5698)

Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites ····· GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, *et al.* (5710)

Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model ····· ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, *et al.* (5718)

Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County ····· CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, *et al.* (5728)

Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China ····· LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, *et al.* (5742)

Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China ····· YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, *et al.* (5751)

Effects of Strengthening *Pennisetum purpureum* Schumach with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland ····· WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, *et al.* (5761)

Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkalescent Soils ····· YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, *et al.* (5769)

Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat ····· JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, *et al.* (5778)

Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils ····· GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, *et al.* (5789)

Effects of *Bacillus megaterium* on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant ····· WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, *et al.* (5798)

Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River ····· ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, *et al.* (5808)

Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan ····· ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, *et al.* (5819)

Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C_3N_4 ····· ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, *et al.* (5832)

Analysis of Provincial CO_2 Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals ····· YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin (5840)

Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration ····· YANG Xu, LIU Xian-zhao (5850)

Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification ····· ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, *et al.* (5861)