

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

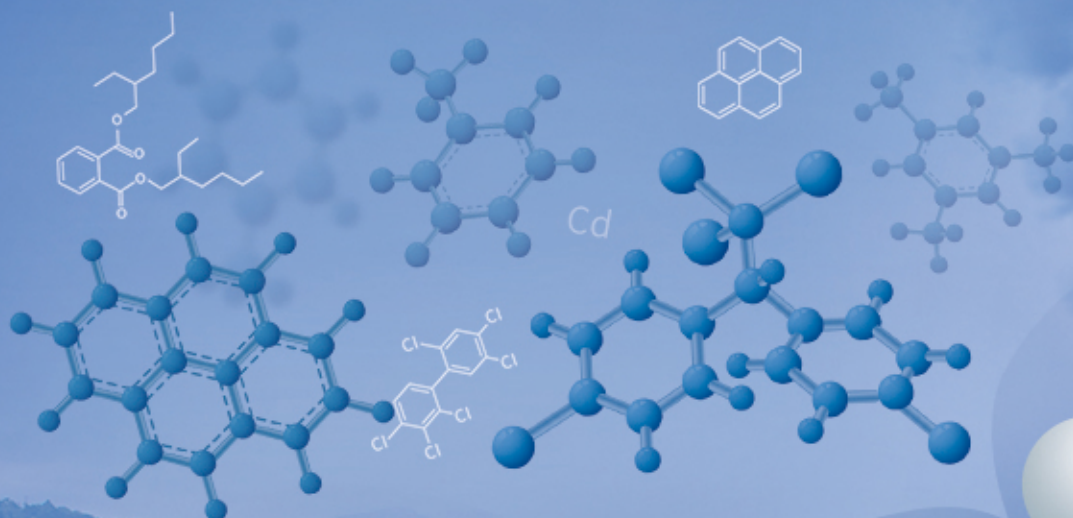
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期
Vol.42 No.10

目次

PM _{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用	蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)
汾渭平原 PM _{2.5} 空间分布的地形效应	黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)
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	李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)
华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性	黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)
成都市春季 O ₃ 污染特征及关键前体物识别	韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)
基于边界观测的长三角某工业区 O ₃ 来源特征	黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)
廊坊开发区 8~9 月 O ₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析	张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)
广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响	曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)
厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应	徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)
北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖若, 朱晓娟 (4660)
两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响	朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)
燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律	杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)
长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响	王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)
土地利用对太湖入流河道营养盐的影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)
基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征	梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡恒, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)
三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价	任丙南, 耿静 (4717)
升金湖水体优先污染物筛选与风险评价	龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)
天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素	杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)
华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素	张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)
快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)
盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析	王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)
基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度	周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)
硼酸和磷酸对 PMS/Co ²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制	万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 文刚 (4789)
磁性生物炭负载 α-MnO ₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚	李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)
紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制	张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)
铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性	王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)
低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制	李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)
我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价	耿源濂, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)
不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较	杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)
部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳	秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)
同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能	周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)
多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用	赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)
柴达木盆地表土重金属污染与来源分析	陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)
快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险	李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)
广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素	刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)
炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害	邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)
海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险	杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)
环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索	苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)
银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估	张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)
施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响	李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)
我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析	吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)
青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)
松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构	王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)
不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征	南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)
稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应	罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)
铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析	曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)
有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响	周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)
水稻产量、稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对长期大气 CO ₂ 浓度升高的响应	于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)
原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响	闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)
中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素	李宇, 周德成, 闫章美 (5037)
室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展	张万众, 张彭义 (5046)
《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)	

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

李星谕¹, 毛瑶², 陈展乐¹, 刘威杰¹, 程铖¹, 石明明¹, 许安¹, 苏业旺¹, 胡天鹏¹, 祁士华², 邢新丽^{1,2*}

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 为探究华中地区灰霾天 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征及其潜在健康风险, 于2018年1月13~24日对华中区域观测点——黄冈站点加密采集 $PM_{2.5}$ 样品. 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对 $PM_{2.5}$ 中 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn 和 Pb 进行分析, 通过富集因子法对其污染特征进行探讨, 并采用美国环保署推荐的暴露模型对其潜在风险进行评估. 结果表明, 观测期间 $PM_{2.5}$ 中 Zn 质量浓度最高, 致癌物质 As、Cd 质量浓度均高于我国环境空气质量标准(GB 3095-2012)的二级标准限值, 70% 的元素质量浓度在灰霾中期占比最大. 富集因子分析显示, Cd、Sn、Co、Pb 和 Zn 富集程度最高, 特别是在灰霾中期, 这些物质主要来源于交通和燃煤. 人体健康风险评价结果显示, 手口摄食是引起非致癌风险的主要途径, 儿童的暴露量和非致癌风险均明显高于成人. Pb 对儿童存在非致癌风险, $PM_{2.5}$ 中重金属对成人不具有非致癌风险且致癌重金属不具有致癌风险.

关键词: $PM_{2.5}$; 灰霾; 重金属; 富集因子; 健康风险评价

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4593-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101183

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

LI Xing-yu¹, MAO Yao², CHEN Zhan-le¹, LIU Wei-jie¹, CHENG Cheng¹, SHI Ming-ming¹, XU An¹, SU Ye-wang¹, HU Tian-peng¹, QI Shi-hua², XING Xin-li^{1,2*}

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: To explore the pollution characteristics and potential health risks of heavy metals in $PM_{2.5}$ on haze days in Central China, $PM_{2.5}$ samples were collected from the Huanggang monitoring station, a regional observation point in Central China, between January 13 and 24, 2018. The contents of Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, and Pb in $PM_{2.5}$ were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the enrichment factor method was used to determine the potential risk based on the exposure model recommended by the Environmental Protection Administration (EPA). The results showed that during the observation period, the concentrations of Zn in $PM_{2.5}$ were highest, and the concentrations of the carcinogens As and Cd were higher than the secondary standard limits of China's ambient air quality standard (GB 3095-2012), with 70% of these elemental concentrations accounting for the largest proportion in the middle haze period. The enrichment factor analysis showed that Cd, Sn, Co, Pb, and Zn were the most abundant elements, especially during the middle haze period, and were mostly derived from transportation and coal combustion. The results of the human health risk assessment showed that exposure via hand-mouth feeding was the main non-carcinogenic risk, and the exposure and non-carcinogenic risks of children were significantly higher than those of adults. Pb poses a non-carcinogenic risk to children, while heavy metals in $PM_{2.5}$ pose no non-carcinogenic risks to adults and carcinogenic heavy metals pose no carcinogenic risks.

Key words: $PM_{2.5}$; haze; heavy metal; enrichment factor; health risk assessment

灰霾是指当相对湿度小于 80% 时, 大量细小灰尘、硫酸盐、硝酸盐和有机碳氢化合物等粒子悬浮在大气中, 能见度小于 10 km, 空气中普遍出现混浊的天气现象^[1]. 大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 在灰霾的形成演化过程中占主导地位^[2]. $PM_{2.5}$ 有粒径小和比表面积大等特点, 可较长时间悬浮在大气中, 因而很容易吸附空气中的有毒重金属、酸性氧化物、有机污染物、细菌和病毒等^[3]. 虽然重金属在颗粒物中占比不高, 但其具有高毒性且易富集, 对人体健康构成严重威胁^[4]. 灰霾天气下, 细颗粒物会随呼吸进入呼吸道并沉积至肺部, 其携带重金属元素会产生一

系列致癌、致畸和致突变作用. 因此, 开展对灰霾天气下大气细颗粒物重金属污染特征及风险评价研究显得尤为重要.

国内外学者针对 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征及健康风险进行了大量研究^[5~8], 结果发现灰霾期间 $PM_{2.5}$ 、重金属元素和水溶性无机离子等浓度明显

收稿日期: 2021-01-21; 修订日期: 2021-03-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212603); 国家自然科学基金项目(41773124)

作者简介: 李星谕(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: 1720675970@qq.com

* 通信作者, E-mail: xlxing@cug.edu.cn

高于正常天气. 吴兑等^[1,9]的研究表明灰霾是一种稳态的大气污染现象, 细颗粒物和污染气体是引起灰霾的直接诱因, 当颗粒物出现累积、污染气体排放增加时, 静风和逆温都会引发灰霾污染. Kang等^[10]针对亚洲沙尘事件和霾污染事件开展了气溶胶和水溶性无机离子的研究, 发现传输途径、前驱物和水汽对于颗粒物的形成非常重要. 近年来, 大气污染对人体健康的影响成为关注热点, 美国环保署和欧盟选择 $\text{PM}_{2.5}$ 作为代表性大气污染物, 研究 $\text{PM}_{2.5}$ 与人体健康之间的关系. 其中采取长期暴露计算重污染空气下人群健康风险的方法是普遍接受的评价方法. 通过对不同年龄阶段(儿童、成人和老年人)或不同性别人群(男性和女性)进行(非)致癌暴露量计算, 评价目标人群的(非)致癌风险. 部分学者还针对生物体进行了风险研究, 任慧清等^[11]通过观察 $\text{PM}_{2.5}$ 及 Zn 元素对大鼠肺部的影响, 发现 $\text{PM}_{2.5}$ 及 Zn 元素可以引起大鼠肺部的损伤, 且 Zn 元素发挥重要作用. 虽然国内有关 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的研究已取得一定的进展, 但由于起步晚, 缺乏系统和连续的相关监测资料, 仍落后于欧美等发达国家, 已开展的研究也主要集中在北京、上海和广州等华北、华东和华南经济发展迅速的区域^[12-14], 华中地区研究相对薄弱, 但是已有研究表明, 华中地区是华北气团向南传输的主要通道, 目前对华中地区传输通道上主要城市的关注度还不够.

2019 年世界军人运动会在武汉举行, 因此, 研究该传输通道上灰霾期间颗粒物污染物的变化过程和规律可以为军运会期间的空气质量保障措施提供重要支撑. 黄冈是华中地区大气污染传输通道和武汉城市圈的重要组成部分, 针对黄冈灰霾期间重金属的相关研究较少, 陈展乐等^[15]针对黄冈市重度污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中 12 种微量元素(Li、Be、V、Se、Sr、Mo、Ag、Ba、Ti、Th、Bi 和 U)进行了来源解析. 而重金属具有更高的毒害性, 更能充分体现人类活动的叠加效应. 本文通过对黄冈站点的 $\text{PM}_{2.5}$ 进行连续加密观测, 分析了黄冈大气颗粒物中重金属污染状况, 采用富集因子评价 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属污染特征; 使用美国环保署推荐的暴露模型评估经手口摄食、呼吸吸入和皮肤接触这 3 种途径带来的潜在健康风险, 以期对武汉地区和黄冈市灰霾期间的大气重金属污染防控和健康风险评价提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于黄冈市环境监测中心站 7 层楼顶(N 30°27'8", E 114°53'08"). 采样仪器为武汉天虹

智能中流量大气采样器(TH-150 F), 采样流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 采样时间为 2018 年 1 月 13 ~ 24 日, 每日采集 06:00 ~ 11:00、11:30 ~ 16:30、17:00 ~ 22:00 和 22:30 ~ 05:30 这 4 个时间段的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 共计 48 件样品. 采样滤膜为石英纤维滤膜(Whatman, 英国), 采样完成后用镊子取出滤膜, 放入样品盒中避光保存.

1.2 质量保证与控制

采样前滤膜需在马弗炉中 550°C 高温烘烤 4 h, 以去除杂质及滤膜本底, 采样前后将滤膜放入恒温恒湿箱中于温度 $[(20 \pm 5)^\circ\text{C}]$ 和相对湿度 $[(45 \pm 5)\%]$ 条件下平衡 24 h 后, 使用十万分之一精密电子天平进行称量(AUW 120 D, 日本岛津), 连续两次称量质量差在 0.00005 g 以内, 记录滤膜质量. 膜称重后置于冰箱低温(-18°C)保存待分析. 整个采样过程中, 为避免造成交叉污染, 更换滤膜前均会将采样器切割头进行清理. 实验中所用试剂均为优级纯, 试剂溶液均用去离子水配制. 实验前后将消解罐于硝酸中浸泡 24 h, 并用超纯水和去离子水清洗, 在整个实验操作过程中, 避免接触金属物品. 采样过程中采用现场空白排除采样过程中背景污染的影响, 消解过程中采用样品空白和试剂空白进行质量控制. 选取土壤标准物质 GSS-2、GSS-7 和 GSS-8 作为仪器分析结果准确性的检测标准和元素回收率校准^[4, 15], 回收率均在 80% ~ 120% 之间. 每 10 个样品做 1 个样品平行和 1 个空白样品, 平行样重复率在 90% ~ 110% 之间, 空白样目标重金属均未检出.

1.3 样品处理与分析

采集的滤膜称量后取 1/4 用陶瓷剪刀剪碎放入聚四氟乙烯消解罐中, 依次加入一滴去离子水、1 mL 高纯度的硝酸. 置于电热板上 80°C 加热 6 ~ 7 h, 再滴加 2 mL 高纯度的氢氟酸, 扣紧盖子装入小钢罐内, 置于烘箱内, 180°C 条件下恒温 48 h. 冷却后将溶样弹取出, 打开盖子置于电热板上 115°C 加热至近干, 再加入 1 mL 高纯度的硝酸, 继续加热至 1 滴, 取出滴加 2 mL 质量分数为 30% 的硝酸, 扣紧盖子, 装入反应釜钢套内并放入烘箱中, 在 180°C 下恒温 12 h. 冷却后将内部液体转移至 10 mL 离心管内, 定容至 10 g, 低温保存, 待上机分析. 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent, 7700, USA)对 $\text{PM}_{2.5}$ 中的重金属元素(Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn 和 Pb)进行定量分析.

1.4 富集因子

富集因子法(enrichment factor, EF)是分析环境中污染物来源和富集程度的有效手段, 可以判断大气颗粒物中污染元素是地壳来源还是人为来源^[16].

计算公式为：

EF = (c_{il}/c_{rl})_{环境} / (c_{il}/c_{rl})_{地壳} (1)

式中，EF 为富集因子；c_{il}和 c_{rl}分别为环境中 i 元素和参比元素的质量浓度，mg·m⁻³；c_{i2}和 c_{r2}分别为选取的土壤背景值中 i 元素和参比元素的土壤背景值，mg·kg⁻¹。

参比元素的选择应为地壳中占比高且不易受环境与分析测试过程影响的元素。常用的有 Al、Fe 和

Ti 等。本研究选用 Al 元素作为参比元素。元素背景值来自于武汉市土壤背景值^[17]。

富集因子越高，表明受人为源的影响越大，受自然源的影响越小。若 EF ≤ 10，表明主要来自地壳；若 10 < EF ≤ 100，表明中度富集，受到人为活动影响；若 EF > 100，表明严重富集，明显受到人为活动影响^[18]（见表 1）。因此，EF 值的大小不仅可以反映出 PM_{2.5} 中元素的富集程度，还可定性判断和评价 PM_{2.5} 中元素的初步来源及其对污染的贡献。

表 1 富集因子分级

Table 1 Enrichment factor grading

富集因子 (EF)	EF ≤ 1	1 < EF ≤ 10	10 < EF ≤ 100	100 < EF ≤ 1 000	EF > 1 000
富集程度	基本无富集	轻度富集	中度富集	高度富集	超富集
等级	1	2	3	4	5
来源	地壳或土壤源	自然源和人为源共同作用	人为污染源	人为污染源	人为污染源

1.5 健康风险评价

大气沉降物主要通过手口途径、皮肤接触和呼吸直接吸入这 3 种暴露途径进入人体^[19]。本研究采用美国环保署 EPA 推荐的人体暴露健康风险评价模型，对环境空气中重金属经手口摄食、呼吸吸入和皮肤接触 3 种主要暴露途径进行评估。Co、As、Ni、Cd 和 Cr 属于致癌物质，其风险评估采用终身日均暴露剂量 LADD (lifetime average daily dose) 表示，非致癌物质采用日均暴露剂量 ADD (average daily dose) 表示^[20]，单位均为 mg·(kg·d)⁻¹。由于 EPA 只给出了呼吸吸入途径致癌暴露量参考值，因此本文只考虑致癌物质经呼吸吸入途径所导致的致癌风险。各类人群的日均暴露剂量是评估人体非致癌风险的基础，公式(2)~(4)分别为经手口摄食、呼吸

吸入和皮肤接触这 3 种途径产生的日均暴露剂量，公式(5)为呼吸吸入途径的终身日均暴露剂量。修正后的国内人群暴露参数^[20,21]如表 2 所示。

ADD_{ing} = C × EF × ED / AT × BW × IngR (2)

ADD_{inh} = C × EF × ED / AT × BW × IngR / PEF (3)

ADD_{derm} = C × EF × ED / AT × BW × SL × SA × ABS (4)

LADD_{inh} = C × EF / PEF × AT × (IngR_{child} × ED_{child} / BW_{child} + InhR_{adult} × ED_{adult} / BW_{adult}) (5)

表 2 日均暴露剂量计算参数含义及其取值¹⁾

Table 2 Meaning and value of calculation parameters of average daily dose

项目	参数	参数含义	儿童取值	成人取值
基础参数	C/mg·m ⁻³	PM _{2.5} 中重金属元素的质量浓度	—	—
	BW/kg	平均体重	15	70
	EF/d·a ⁻¹	暴露频率	350	350
	ED/a	暴露年限	6	30
	AT 致癌/d	平均暴露时间	25 550	25 550
	AT 非致癌/d	平均暴露时间	2 190	10 950
手口摄入	IngR/m ³ ·d ⁻¹	摄入率	200	100
呼吸吸入	InhR/m ³ ·d ⁻¹	呼吸速率	7.6	20
	PEF	颗粒物排放因子	1.32 × 10 ⁹	1.32 × 10 ⁹
皮肤接触	SL/m ³ ·(cm ² ·d) ⁻¹	皮肤黏着度	0.2	0.07
	SA/cm ²	暴露皮肤面积	2 800	5 700
	ABS	皮肤吸收因子	0.001 (As: 0.003)	

1) “—”表示没有相关数据；0.001 (As: 0.003) 表示 As 为 0.003，其余元素为 0.001

根据终身日均暴露剂量 (LADD)，可得到致癌污染物的致癌风险，用 ILCR 表示，计算公式如下：

ILCR = LADD × SF (6)

式中，ILCR 是终身致癌风险；SF 指经呼吸暴露的致癌斜率系数，(kg·d)·mg⁻¹，表示人体暴露于一定剂量的某种污染物下产生致癌效应的最大概率。致

癌风险是一个人一生暴露于致癌危害中发展成任何类型癌症的可能性^[22],可接受或可容忍的风险是 $10^{-6} \sim 10^{-4}$.当 $ILCR < 10^{-6}$ 时,认为不存在致癌风险;当 $ILCR$ 在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间时,认为具有潜在致癌风险;当 $ILCR > 10^{-4}$ 时,则认为存在致癌风险^[23].

以 HQ 作为非致癌风险评估的衡量指标,得到单一污染物非致癌风险.计算公式如下:

$$HQ = \frac{ADD}{RFD} \quad (7)$$

表3 不同途径非致癌风险参考剂量

Table 3 Non-carcinogenic risk reference doses of different routes

项目	Mn	Cu	Zn	Pb	As	Cr	Ni	Co	Cd
RFD_{ing}	4.70E-02	3.70E-02	3.00E-01	3.50E-03	3.00E-04	5.00E-03	2.00E-02	2.00E-02	1.00E-03
RFD_{inh}	1.40E-05	4.02E-02	3.00E-01	3.52E-03	3.01E-04	2.86E-05	2.06E-02	5.71E-06	1.00E-03
RFD_{derm}	2.40E-03	1.90E-03	6.00E-02	5.25E-04	1.23E-04	2.50E-04	1.00E-03	1.60E-02	5.00E-05

2 结果与讨论

2.1 重金属元素质量浓度特征

根据观测期间 $PM_{2.5}$ 的质量浓度变化特征,将其分为3个阶段:1月13~14日为灰霾前期、1月15~23日为灰霾中期和1月24日为灰霾后期.观测期间 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的质量浓度特征如表4和图1所示.所有元素质量浓度范围在ND(未检出)~ $1\,209.8\,ng \cdot m^{-3}$ 之间,各元素质量浓度相差较大,按照大小排序为: $Zn > Pb > Co > Mn > Sn > Cu > Cr > Ni > As > Cd$.根据我国环境空气质量标准(GB 3095-2012)的二级标准^[25],致癌物质As和Cd的年均质量浓度分别为 $6\,ng \cdot m^{-3}$ 和 $5\,ng \cdot m^{-3}$,该灰霾期As、Cd质量浓度分别为 17.2

式中, RFD 为参考剂量,指每天单位体重人体摄取重金属元素不会引起人体不良反应的污染物最大量, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$; HQ 指危险系数,其值越高风险越大.当 $HQ \leq 1$ 时,风险较小或可以忽略; $HQ > 1$ 时,存在非致癌风险.危险指数(HI)是 HQ 的总和,用于评估一种以上化学物质造成的非致癌效应的整体潜力,低于1的HI指示不存在显著非致癌风险.相反,高于1的HI指示存在发生非致癌效应的可能性,其可能性随着HI值增加而增加^[24].大气降尘重金属通过不同途径的暴露剂量^[19]如表3所示.

$ng \cdot m^{-3}$ 和 $7.8\,ng \cdot m^{-3}$,均已严重超标. Pb质量浓度为 $267.5\,ng \cdot m^{-3}$,未超过标准限值 $500\,ng \cdot m^{-3}$.变异系数(CV)可反映元素含量的离散程度,CV越大,说明元素分布越不均匀,可能受人为来源的控制和影响^[26]. Co的变异系数最小为24.7%,广泛认为Co来源于工厂采矿炼钢和燃煤^[27,28],主要受燃煤燃烧、有色金属冶炼和工业废气排放等影响; Mn、Cu、Zn、Cd、Sn和Pb的变异系数在45%~75%之间, Cr、Ni和As的变异系数超过了100%,根据Wilding^[29]对变异系数的分类,Co为中等变异($15\% < CV < 36\%$),其余元素均为高度变异($CV > 36\%$),表明灰霾期间各重金属含量存在显著的空间异质性,受人类活动影响较大.

表4 观测期间重金属质量浓度特征¹⁾

Table 4 Characteristics of heavy metal concentrations during the observation period

元素	最大值 / $ng \cdot m^{-3}$	最小值 / $ng \cdot m^{-3}$	中位值 / $ng \cdot m^{-3}$	平均值 / $ng \cdot m^{-3}$	灰霾前期 / $ng \cdot m^{-3}$	灰霾中期 / $ng \cdot m^{-3}$	灰霾后期 / $ng \cdot m^{-3}$	变异系数(CV) /%	武汉市土壤背景值 / $mg \cdot kg^{-1}$
Cr	256.5	ND	34.0	58.3	55.8 ± 76.4	54.0 ± 54.6	102.2 ± 55.1	101.6	90
Mn	307.5	8.0	120.9	134.4	92.9 ± 30.0	150.9 ± 66.9	68.3 ± 12.7	48.7	705
Co	314.5	0.3	270.3	250.3	269.8 ± 37.3	245.1 ± 68.7	257.3 ± 28.3	24.7	16
Ni	144.2	ND	14.6	23.0	17.4 ± 25.6	23.6 ± 29.1	29.4 ± 8.1	118.0	40
Cu	404.6	ND	72.1	83.5	105.9 ± 113.4	83.9 ± 34.9	35.2 ± 13.5	69.0	32
Zn	1 209.8	ND	541.9	599.9	466.7 ± 78.5	664.9 ± 281.7	281.6 ± 118.8	45.5	79
As	190.7	ND	ND	17.2	12.0 ± 12.2	20.2 ± 36.5	ND	187.1	12
Cd	19.9	ND	6.9	7.8	6.8 ± 1.1	8.7 ± 4.8	2.2 ± 1.8	57.8	0.12
Sn	242.3	3.7	87.5	94.5	63.5 ± 21.1	107.7 ± 56.1	38.3 ± 12.9	57.3	3.6
Pb	1 130.4	6.5	229.4	267.5	166.4 ± 34.5	312.4 ± 202.6	65.1 ± 18.9	74.4	25
Al	11 398.9	30.7	5 353.5	5 426.0	$3 881.3 \pm 918.8$	$5 879.3 \pm 2 569.2$	$4 436.6 \pm 1 309.1$	71.7	83 170

1) ND表示未检出

观测期间Zn的质量浓度占比最大(图1). Zn、Pb、Mn、Sn、As和Cd的质量浓度占比均呈现灰霾

中期>灰霾前期>灰霾后期的变化趋势.灰霾中期风速较低,不利于污染物的扩散,导致污染物不断累

积,而灰霾后期湿度不断上升,降水对污染物有一定的清除作用,以上可能是导致灰霾中期重金属含量剧增的原因. Co 质量浓度占比表现为灰霾后期高于灰霾中期,可能受灰霾后期温度急剧下降,燃煤燃烧量增加影响. Zn 主要源于机动车尾气排放^[30], Pb 一般来自燃煤燃烧和机动车排放^[31],采样点位于居民区地段,煤燃烧和汽车尾气排放可能是导致观测期间 Zn 和 Pb 含量高的原因.

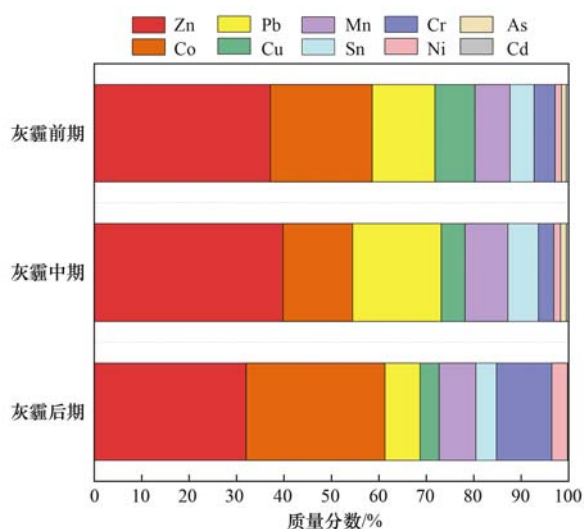


图1 观测期间重金属组成特征

Fig. 1 Fractional distribution of heavy metals during the observation period

2.2 重金属元素污染特征

根据重金属 EF 分级标准,仅 Mn 的富集因子 <10,为轻度富集元素,主要来源于地壳或土壤;其余元素的富集因子均 >10,特别是 Cd、Sn、Co、Pb 和 Zn 的富集因子均在 100 以上(图 2),表明这些元

素富集程度高,主要与人类活动导致的污染有关. 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^[32]. Zn、Pb、Mn、Sn、Cu、As 和 Cd 的富集系数均表现为灰霾中期 > 灰霾后期,与重金属组成特征结果相似,这些元素主要来源于工业源、机动车源和燃煤源,冬季供暖需求增加可能是导致这些元素质量浓度升高的主要原因^[33]. 以上对于重金属的组成和富集特征分析结果说明,重金属的富集在灰霾的形成演化过程中占据主导地位.

2.3 重金属元素健康风险

2.3.1 人体暴露量的计算

根据公式(2)~(4)和表2列出的模型参数,分别计算10种重金属元素3种途径的日均暴露剂量(ADD).如图3所示,不论对于成人还是儿童,手口摄食的暴露剂量最大,其次是皮肤接触,最小为呼吸吸入,表明手口摄食是大气降尘中重金属最主要暴露途径.不同重金属在3种途径下暴露剂量强度顺序为: Zn > Pb > Mn > Sn > Co > Cu > Cr > Ni > As > Cd(成人), Zn > Pb > Mn > Sn > Cu > Co > Cr > Ni > As > Cd(儿童).儿童在3种途径下的总暴露剂量为成人的8.2倍,表明儿童的重金属暴露风险显著高于成人的重金属暴露风险.致癌重金属 As、Cr、Ni、Co 和 Cd 的呼吸吸入终身暴露剂量(表5)分别为 2.9×10^{-12} 、 1.9×10^{-11} 、 6.2×10^{-12} 、 6.9×10^{-11} 和 1.6×10^{-12} ,均为较低暴露风险.

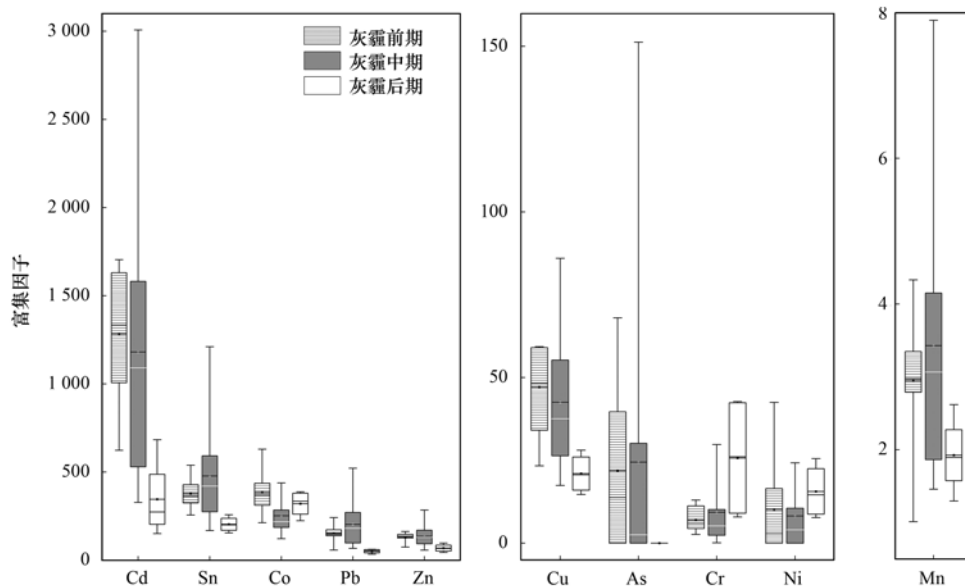
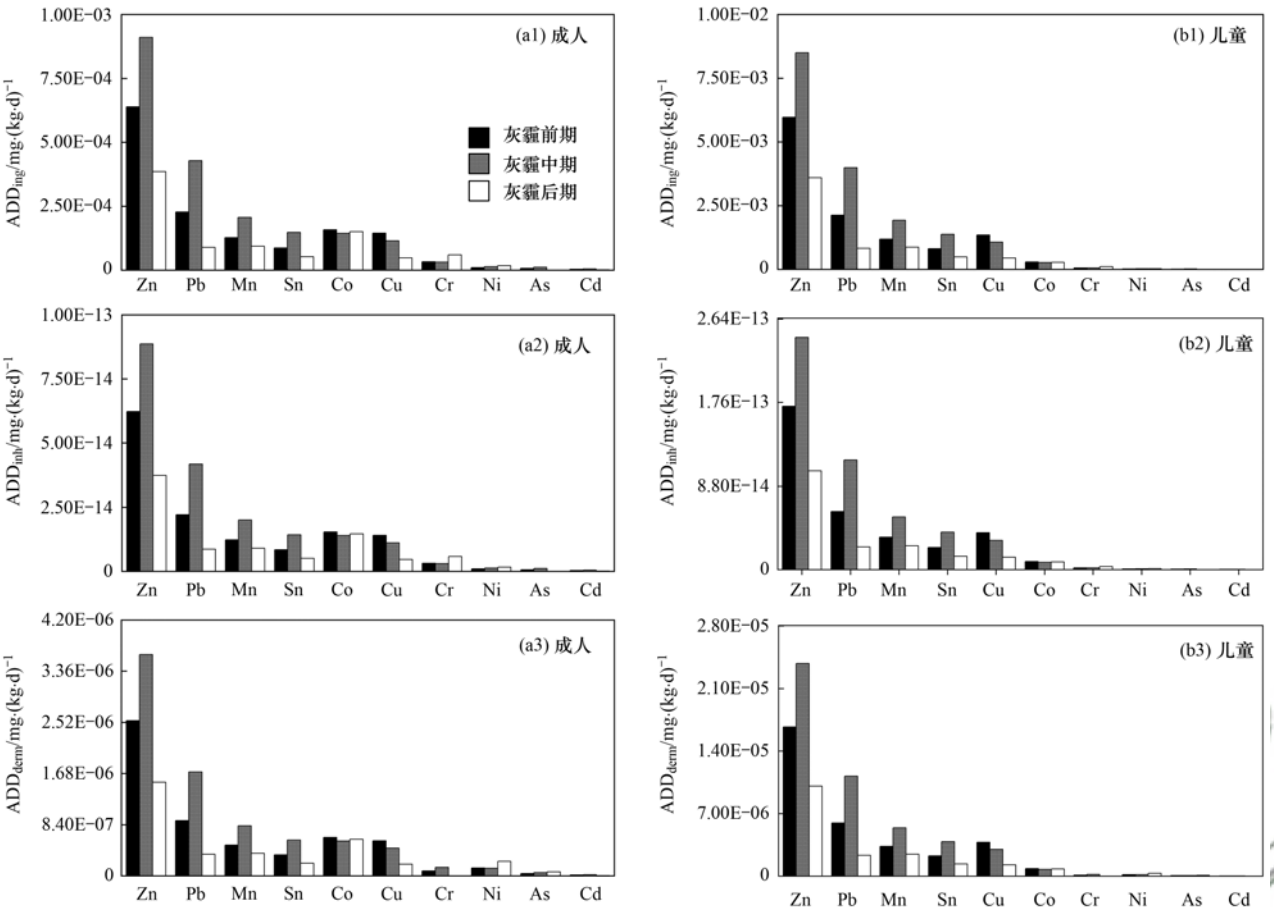


图2 观测期间重金属富集因子系数

Fig. 2 Enrichment factor coefficients of heavy metals during the observation period



ADD_{ing}、ADD_{inh}和ADD_{derm}分别为手口摄食、呼吸吸入和皮肤接触的日均暴露剂量

图3 不同途径日均暴露剂量

Fig. 3 Average daily doses of different routes

表5 经呼吸途径的终身暴露剂量及致癌风险值

Table 5 Lifetime average daily doses and carcinogenic risk values via inhalation route

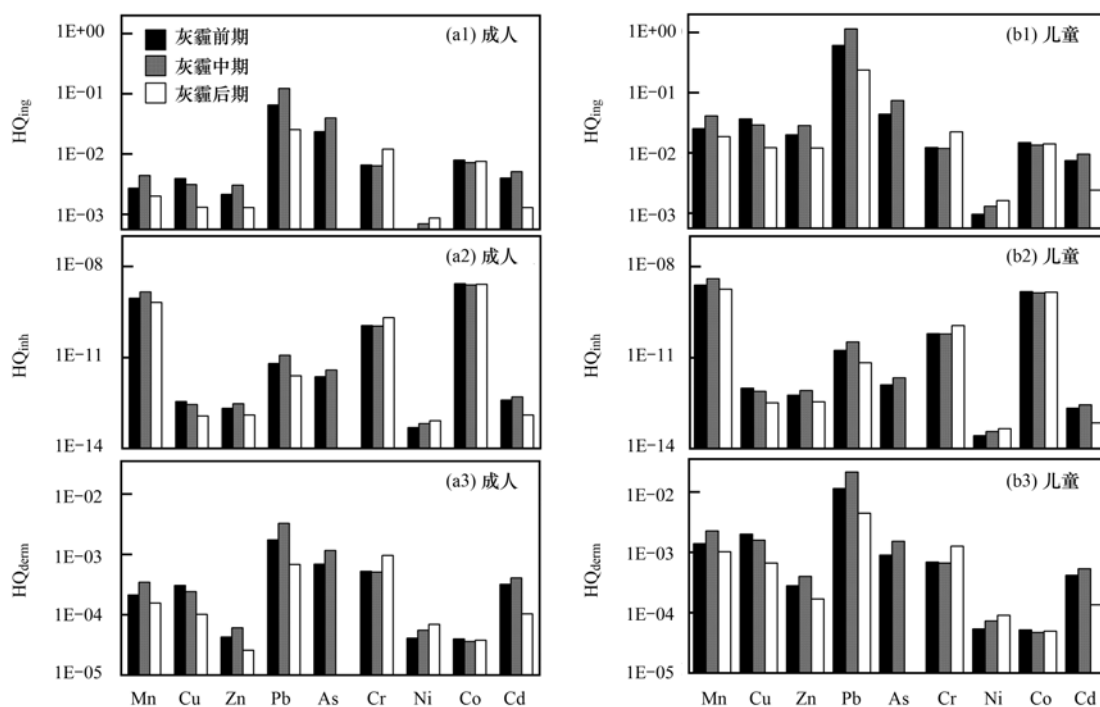
元素	SF	灰霾前期		灰霾中期		灰霾后期	
		LADD _{inh}	ILCR	LADD _{inh}	ILCR	LADD _{inh}	ILCR
As	15.1	1.1E-12	7.1E-14	1.8E-12	1.2E-13	—	—
Cr	42	5.0E-12	1.2E-13	4.8E-12	1.1E-13	9.1E-12	2.2E-13
Ni	0.84	1.5E-12	1.8E-12	2.1E-12	2.5E-12	2.6E-12	3.1E-12
Co	9.8	2.4E-11	2.4E-12	2.2E-11	2.2E-12	2.3E-11	2.3E-12
Cd	6.4	6.0E-13	9.4E-14	7.7E-13	1.2E-13	2.0E-13	3.0E-14

2.3.2 风险值的计算

根据公式(7)和表3列出的非致癌参考剂量RFD,计算出成人和儿童在3种途径下的非致癌暴露风险值(HQ),如图4所示,可以看出,各途径的非致癌风险强度顺序为:手口摄食>皮肤接触>呼吸吸入,手口摄食的暴露风险占非致癌暴露总风险的97.2%,表明手口摄食是环境空气降尘中重金属造成非致癌风险的主要途径.不同暴露途径非致癌风险都呈现儿童高于成人的特征,与暴露量结果一致.不同重金属在3种途径下非致癌总风险HI的顺序为成人: Pb>As>Cr>Co>Cd>Mn>Cu>Zn>Ni, 儿童: Pb>As>Mn>Cu>Zn>Cr>Co>Cd>Ni.对于成人来说,各重金属在3种途径下的HQ值均低

于EPA规定限值1^[24],且所以重金属各途径下的叠加风险也低于1,说明成人的非致癌风险较小或可以忽略;对于儿童来说,Pb在各途径下的叠加风险为2.0;经口摄入途径下,Pb在灰霾中期的HQ值为1.1,灰霾中期的HI为1.4,表明环境空气中Pb易通过手口摄食对儿童健康造成危害,灰霾中期PM_{2.5}中重金属对儿童存在非致癌风险.大气颗粒物中的Pb能引起神经系统和血液系统的疾病,尤其是儿童对其更为敏感,威胁更大^[34],需在重污染天气下做到勤洗手戴口罩,同时加强对于儿童的卫生照顾,减少通过手口摄食等途径造成的非致癌暴露风险.

根据公式(6)和表5列出的5种致癌重金属的



HQ_{ing}、HQ_{inh}和HQ_{derm}分别为手口摄食、呼吸吸入和皮肤接触的非致癌暴露风险值

图4 不同途径非致癌暴露风险值

Fig. 4 Risk values of non-carcinogenic exposure via different routes

斜率系数 SF, 计算得到呼吸吸入的致癌暴露风险值 (ILCR), 结果见表 5。表中数据显示, 5 种致癌重金属 ILCR 在 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ 之间, 致癌风险强度顺序为: Ni > Co > Cr > As > Cd, 各重金属的 ILCR 值远远低于致癌风险阈值 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$)^[24], 认为观测期间 PM_{2.5} 中重金属通过呼吸吸入途径不具有致癌风险。

综上所述, 手口摄食是主要暴露途径且儿童的暴露量和非致癌风险值都明显高于成人, 这可能与不同年龄段人群的呼吸速率、体重、暴露时间等暴露参数有关, 还有可能与个人体质有关, 儿童对大气环境中的 PM_{2.5} 更为敏感。3 种途径下的健康风险均表现为: 灰霾中期 > 灰霾前期 > 灰霾后期, 与重金属元素的组成特征和富集因子评价结果相似, 表明大气颗粒物中重金属的富集与自身的高毒性是灰霾天气对人体健康 (特别是抵抗力差的儿童) 构成严重威胁的重要原因。

3 结论与展望

(1) 所有金属元素的质量浓度范围在 ND (未检出) $\sim 1\,209.8\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 致癌物质 As、Cd 的质量浓度较低, 但均超过环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 的二级标准限值。Co 的变异系数最小为 24.7%, Cr、Ni 和 As 的变异系数超过了 100%。整个灰霾期 Zn 的质量浓度占比最大, 灰霾中期重金属含量剧增, 这主要与观测期间气候特点、冬季煤燃

烧和汽车尾气排放有关。

(2) 富集因子分析表明, 仅 Mn 的富集因子 < 10, Cd、Sn、Co、Pb 和 Zn 的富集因子均在 100 以上, 灰霾中期元素富集系数最高, 主要受冬季供暖需求增加影响。

(3) 无论儿童还是成人, 重金属不同途径的暴露强度和非致癌暴露风险均为: 手口摄食 > 皮肤接触 > 呼吸吸入, 且儿童的暴露剂量和非致癌风险均高于成人; PM_{2.5} 中 Pb 对儿童存在非致癌风险, 灰霾中期重金属经手口摄食途径对儿童存在非致癌风险; 成人不具有非致癌风险; 致癌重金属对所有人群均不具有致癌风险。

(4) 根据健康风险结果来看, 手口摄食是大气降尘中重金属最主要暴露途径, 但模型只考虑了致癌物质经呼吸吸入途径的致癌风险, 结果存在单一性, 今后应开展模型有关手口摄食和皮肤接触的致癌暴露量参数, 关注这两种途径带来的致癌风险。

参考文献:

- [1] 吴兑, 吴晓京, 李非, 等. 1951-2005 年中国大陆霾的时空变化[J]. 气象学报, 2010, 68(5): 680-688.
Wu D, Wu X J, Li F, et al. Temporal and spatial variation of haze during 1951-2005 in Chinese mainland [J]. Acta Meteorologica Sinica, 2010, 68(5): 680-688.
- [2] Jing W W, Liu Q, Wang M Y, et al. A method for particulate matter 2.5 (PM_{2.5}) biotoxicity assay using luminescent bacterium [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 796-803.
- [3] Jiang N, Yin S S, Guo Y, et al. Characteristics of mass

- concentration, chemical composition, source apportionment of $PM_{2.5}$ and PM_{10} and health risk assessment in the emerging megacity in China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, **9** (2): 309-321.
- [4] 王珊珊, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 厦门市大气 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征及健康风险评价[J]. *地球与环境*, 2017, **45** (3): 336-341.
Wang S S, Yu R L, Hu G R, *et al.* Pollution characteristic and health risk of heavy metals in $PM_{2.5}$ of Xiamen City, China[J]. *Earth and Environment*, 2017, **45** (3): 336-341.
- [5] 刘建伟, 晁思宏, 陈艳姣, 等. 北京市不同年龄人群 $PM_{2.5}$ 携带重金属的健康风险[J]. *中国环境科学*, 2018, **38** (4): 1540-1549.
Liu J W, Chao S H, Chen Y J, *et al.* Health risk of $PM_{2.5}$ -bound heavy metals for different age population in Beijing, China [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38** (4): 1540-1549.
- [6] 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, Zhang 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.
- [7] Lin Y C, Hsu S C, Chou C C K, *et al.* Wintertime haze deterioration in Beijing by industrial pollution deduced from trace metal fingerprints and enhanced health risk by heavy metals[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **208**: 284-293.
- [8] Chifflet S, Amouroux D, Bérail S, *et al.* Origins and discrimination between local and regional atmospheric pollution in Haiphong (Vietnam), based on metal (loid) concentrations and lead isotopic ratios in PM_{10} [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25** (26): 26653-26668.
- [9] 吴亮, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究[J]. *气象学报*, 2006, **64** (4): 510-517.
Wu D, Bi X Y, Deng X J, *et al.* Effect of atmospheric haze on the deterioration of visibility over the Pear River Delta[J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2006, **64** (4): 510-517.
- [10] Kang E, Han J, Lee M, *et al.* Chemical characteristics of size-resolved aerosols from Asian dust and haze episode in Seoul Metropolitan City [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **127**: 34-46.
- [11] 任慧清, 鲁建江, 宁建英, 等. 石河子市 $PM_{2.5}$ 中重金属污染及健康风险评价[J]. *环境化学*, 2020, **39** (6): 1716-1725.
Ren H Q, Lu J J, Ning J Y, *et al.* Pollution and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ of Shihezi City [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39** (6): 1716-1725.
- [12] 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 等. 保定地区 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42** (1): 38-44.
Lei W K, Li X R, Zhang L, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ collected in Baoding[J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (1): 38-44.
- [13] 宋浩军, 罗敏, 徐殿斗, 等. 北京市 $PM_{2.5}$ 污染特征、来源分析及重金属健康风险评价[J]. *环境污染与防治*, 2019, **41** (11): 1357-1361.
Song H L, Luo M, Xu D D, *et al.* The pollution characteristics, sources of $PM_{2.5}$ in Beijing and health risk assessment of its heavy metals[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41** (11): 1357-1361.
- [14] 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.
- [15] 陈展乐, 田倩, 毛瑶, 等. 华中地区黄冈市一次重度污染期间 $PM_{2.5}$ 中 12 种微量元素特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41** (8): 3475-3483.
Chen Z L, Tian Q, Mao Y, *et al.* Characteristics and sources of 12 trace amount elements in $PM_{2.5}$ during a period of heavy pollution in Huanggang, Central China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (8): 3475-3483.
- [16] 王伟, 孔少飞, 刘海彪, 等. 南京市春节前后大气 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2016, **36** (7): 2186-2195.
Wang W, Kong S F, Liu H B, *et al.* Sources and risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ around 2014 Spring Festival in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36** (7): 2186-2195.
- [17] 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.
- [18] Kyllönen K, Karlsson V, Ruoho-Airola T. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407** (7): 2260-2269.
- [19] Wu F Q, Kong S F, Yan Q, *et al.* Sub-type source profiles of fine particles for fugitive dust and accumulative health risks of heavy metals: a case study in a fast-developing City of China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27** (14): 16554-16573.
- [20] 王宗爽, 武婷, 段小丽, 等. 环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究[J]. *环境科学研究*, 2009, **22** (10): 1171-1175.
Wang Z S, Wu T, Duan X L, *et al.* Research on inhalation rate exposure factors of Chinese residents in environmental health risk assessment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22** (10): 1171-1175.
- [21] Cai K, Li C, Na S, *et al.* Spatial distribution, pollution source, and health risk assessment of heavy metals in atmospheric depositions: a case study from the sustainable City of Shijiazhuang, China [J]. *Atmosphere*, 2019, **10** (4): 222.
- [22] 庄马展. 厦门大气 $PM_{2.5}$ 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. *环境化学*, 2016, **35** (8): 1723-1732.
Zhuang M Z. Characteristic of elements in $PM_{2.5}$ and health risk assessment of heavy metals at Xiamen [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35** (8): 1723-1732.
- [23] 李友平, 刘慧芳, 周洪, 等. 成都市 $PM_{2.5}$ 中有毒重金属污染特征及健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2015, **35** (7): 2225-2232.
Li Y P, Liu H F, Zhou H, *et al.* Contamination characteristics and health risk assessment of toxic heavy metals in $PM_{2.5}$ in Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35** (7): 2225-2232.
- [24] Rohra H, Tiwari R, Khandelwal N, *et al.* Mass distribution and health risk assessment of size segregated particulate in varied indoor microenvironments of Agra, India-A case study [J]. *Urban Climate*, 2018, **24**: 139-152.
- [25] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
GB 3095-2012, Ambient air quality standard[S].

- [26] 吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J]. 地理学报, 2012, **67**(7): 971-984.
Lv J S, Zhang Z L, Liu Y, *et al.* Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2012, **67**(7): 971-984.
- [27] 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 等. 扬州市 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及潜在健康风险评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 540-547.
Dong S H, Xie Y, Huangfu Y Q, *et al.* Source apportionment and Heath risk quantification of heavy metals in $PM_{2.5}$ in Yangzhou, China[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 540-547.
- [28] Streets D G, Hao J M, Wu Y, *et al.* Anthropogenic mercury emissions in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(40): 7789-7806.
- [29] Wilding L P. Spatial variability: its documentation, accommodation, and implication to soil surveys[A]. In: Nielsen D R, Bouma J (Eds.). *Soil Spatial Variability* [M]. Wageningen: Pudoc Wageningen, 1985. 166-194.
- [30] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 天津采暖期大气 $PM_{2.5}$ 中重金属元素污染及其生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(9): 1596-1600.
Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. The pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in $PM_{2.5}$ during heating season in Tianjin[J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(9): 1596-1600.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 闫广轩, 张朴真, 王晨, 等. 郑州市采暖期与非采暖期 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及潜在健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(8): 2811-2820.
Yan G X, Zhang P Z, Wang C, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of heavy metals of $PM_{2.5}$ in heating and non-heating period in Zhengzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(8): 2811-2820.
- [34] 李萍, 薛粟尹, 王胜利, 等. 兰州市大气降尘重金属污染评价及健康风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1021-1028.
Li P, Xue L Y, Wang S L, *et al.* Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Lanzhou[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 1021-1028.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i>	(4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i>	(4582)
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	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i>	(4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i>	(4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i>	(4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i>	(4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i>	(4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i>	(4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i>	(4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i>	(4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i>	(4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi	(4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i>	(4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i>	(4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i>	(4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing	(4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i>	(4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i>	(4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i>	(4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i>	(4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i>	(4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i>	(4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen	(4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai	(4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i>	(4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(Ioid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i>	(4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun	(4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i>	(4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei	(4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i>	(4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i>	(4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i>	(4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i>	(4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i>	(4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i>	(4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e	(4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i>	(4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i>	(4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i>	(4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i>	(4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i>	(4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i>	(4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i>	(4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i>	(4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i>	(5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i>	(5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i>	(5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei	(5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi	(5046)