

贵阳市秋冬季PM_{2.5}中重金属污染特征、来源解析及健康风险评估

郑灿利¹, 范雪璐¹, 董 娴¹, 仇广乐², 陈 卓^{1,3*}

1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001

2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081

3. 贵阳市大气细粒子和大气污染化学重点实验室, 贵州 贵阳 550001

摘要: 为掌握贵阳市大气PM_{2.5}中重金属的污染特征、潜在来源和健康危害,于2017年10月—2018年2月白天(08:00—19:00)、夜间(20:00—翌日07:00)连续采集秋、冬两季大气颗粒物PM_{2.5}样品($n=202$),采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法检测样品中10种重金属(Pb、Cd、Cr、As、Zn、Mn、Co、Ni、Cu和V)含量,分析其昼夜质量浓度特征及变化规律,运用PMF(正定矩阵因子分析)模型和HMHR(健康风险评估模型)分别探讨其来源及健康风险。结果表明:①秋、冬两季大气颗粒物 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值分别为 (53 ± 18) (62 ± 20) $\mu\text{g}/\text{m}^3$,均低于GB 3095—2012《环境空气质量标准》二级标准($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$); $\rho(\text{As})$ 、 $\rho(\text{Zn})$ 和 $\rho(\text{Mn})$ 均呈冬季高于秋季的特征,其他元素变化不明显。②白天 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $(61\pm 20) \mu\text{g}/\text{m}^3$,稍高于夜间 $[(58\pm 24) \mu\text{g}/\text{m}^3]$; $\rho(\text{Pb})$ 白天低于夜间, $\rho(\text{Ni})$ 、 $\rho(\text{Mn})$ 、 $\rho(\text{Zn})$ 和 $\rho(\text{Cu})$ 则白天高于夜间,其他元素昼夜质量浓度无明显差异。③PMF模型分析表明,交通污染、燃煤、工业冶金和土壤扬尘是采样期间10种重金属的主要来源,其贡献率分别为39%、37%、14%、10%。④HMHR结果表明,Cd和Mn对儿童存在非致癌风险,其他重金属元素对人群无非致癌风险。致癌元素As、Cr和Cd的致癌风险值介于 $4.3\times 10^{-6}\sim 4.4\times 10^{-5}$ 之间,对人群可能存在致癌风险;而Ni和Co的致癌风险值均低于可接受水平(10^{-6})。研究显示,贵阳市秋、冬两季PM_{2.5}中重金属污染水平整体较低,交通污染和煤炭燃烧是其主要来源,重金属元素中Cd、Mn、As和Cr对人群存在一定的健康风险。

关键词: PM_{2.5}; 重金属元素; 昼夜浓度变化; 来源解析; 风险评估

中图分类号: X51

文章编号: 1001-6929(2020)06-1376-08

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.01.03

Characteristics, Sources and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM_{2.5} Collected between Autumn and Winter in Guiyang City

ZHENG Canli¹, FAN Xuelu¹, DONG Xian¹, QIU Guangle², CHEN Zhuo^{1,3*}

1. College of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

3. Key Laboratory of Atmospheric Fine Particles and Air Pollution Chemistry of Guiyang, Guiyang 550001, China

Abstract: In order to reveal characteristics, potential sources and health risks of heavy metals in atmospheric fine particulate matters (PM_{2.5}) in Guiyang City, a total of 202 samples were collected during daytime (08:00–19:00) and nighttime (20:00–07:00) from October 2017 to February 2018. Ten heavy metals (Pb, Cd, Cr, As, Zn, Mn, Co, Ni, Cu and V) in the samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to elucidate their diurnal characteristics. The positive matrix factor analysis model (PMF) and health risk assessment model (HMHR) were used to explore potential sources and health risks. The results showed: (1) The average daily concentration of PM_{2.5} ($(53\pm 18) \mu\text{g}/\text{m}^3$ in autumn and $(62\pm 20) \mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter) in Guiyang City was lower than the *Ambient Air Quality Standards* (GB 3095–2012) secondary grade value ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$), and it was slightly higher in the daytime ($(61\pm 20) \mu\text{g}/\text{m}^3$) than at nighttime ($(58\pm 24) \mu\text{g}/\text{m}^3$). (2) The $\rho(\text{As})$, $\rho(\text{Zn})$ and $\rho(\text{Mn})$ in PM_{2.5} were higher in winter than those

收稿日期: 2019-05-16 修订日期: 2020-01-02

作者简介: 郑灿利(1995-),男,山东济宁人,991226378@qq.com.

* 责任作者: 陈卓(1971-),女,贵州贵阳人,教授,硕士,主要从事环境分析化学研究,chenzhuo19@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.21767007); 贵州省研究生教育创新计划项目(No.黔教合YJSCXJH[2018]032); 贵州省科技计划项目(No.黔科合基础[2018]1111)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21767007); Postgraduate Education Innovation Program of Guizhou, China (No. QianJiaoHe YJSCXJH[2018]032); Technology Program of Guizhou, China (No. QianKeHe[2018]1111)

observed in autumn, and the $\rho(\text{Pb})$ in daytime was lower than that in nighttime, while the $\rho(\text{Ni})$, $\rho(\text{Mn})$, $\rho(\text{Zn})$ and $\rho(\text{Cu})$ were higher in daytime than that in nighttime. (3) PMF analysis showed that the main sources of the ten heavy metals in PM_{2.5} were traffic (39%), coal combustion (37%), industrial metallurgy (14%) and soil dust (10%). (4) HMHR results showed that Cd and Mn had certain non-carcinogenic health risks for children, and other heavy metals had no non-carcinogenic risks to the population. The carcinogenic risk values of carcinogenic elements As, Cr, and Cd ranged between 4.3×10^{-6} and 4.4×10^{-5} , indicating a carcinogenic risk to the population; while Ni and Co exhibited a low carcinogenic risk at an acceptable level (10^{-6}). The results showed that the levels of heavy metals in PM_{2.5} in Guiyang City were low, and the main sources were traffic and coal combustion. Cd, Mn, As and Cr in PM_{2.5} posed potential health risks to residents.

Keywords: PM_{2.5}; heavy metals; diurnal concentrations; source apportionment; risk assessment

大气颗粒物(PM)是大气环境中组成最复杂、危害最大的污染物之一,亦是导致全球气候变化、雾霾和臭氧层破坏等重大环境问题的重要因素^[1-2]. 颗粒物中常含有大量重金属元素和持久性有机污染物等有毒有害物质,而重金属对人类健康的影响尤为显著^[3-4]. 美国环境保护局、人类服务部(DHHS)和国际癌症研究机构(IARC)将Pb、Cd、Cr、As、Mn、Co和Ni等7种重金属列入有毒空气污染物和致癌物质清单^[5-6].

近年来,我国学者针对大气颗粒物中重金属的污染水平、特征及来源的研究越来越多,但这些研究主要集中在中东部和东南沿海城市^[7-9],对于西南地区的研究相对较少. 贵阳市是我国西南地区重要的中心城市之一,也是贵州省最大的工业基地和人口最为密集的地区,地处高原盆地,四周环山,为典型的喀斯特山区城市,不利于大气污染物的迁移扩散;同时,贵阳市周边矿产资源丰富,是西南重要的煤炭基地,煤炭和矿产开采的冶炼等活动向大气排放了大量含As、Zn、Mn、Co、Ni和V等重金属的颗粒物^[10],导致大气污染源与其他城市有较大差异^[11-12].

该研究选取贵阳市污染水平较高的秋、冬两季对大气颗粒物进行研究,分析了PM_{2.5}及10种重金属(Pb、Cd、Cr、As、Zn、Mn、Co、Ni、Cu和V)的昼夜分布特征,利用PMF(正定矩阵因子分析)模型解析了污染物的潜在来源,运用美国环境保护局的HMHR(健康风险评估模型)计算上述重金属元素对不同人群的健康影响,以期对进一步认识典型喀斯特城市大气颗粒物重金属来源和危害提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 仪器

PlasmaQuant Mass 电感耦合等离子体质谱仪(德国Jena公司);A-10型超纯水装置(美国Millipore公司);URG-3000K通用性空气污染物采样仪(美国URG公司)左通道采用直径为47 mm的Teflon滤膜(Whatman)表面涂有2 μm PTFE,右通道采用直径

为47 mm石英滤膜(Whatman);HWS-250BX恒温恒湿箱(天津泰斯特仪器有限公司);AL104电子分析天平(瑞士Mettler Toledo公司).

1.2 样品采集

采样点设置在贵阳市云岩区贵州师范大学化学与科学学院(26.35°N、106.42°E)楼顶,采样点距地面25 m,周围无高大建筑.采用URG-3000K采集大气颗粒物样品,左通道依次连接酸碱溶蚀器和Teflon滤膜(直径为47 mm),右通道连接石英滤膜(直径为47 mm). $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为Teflon滤膜和石英滤膜净重之和除以左右两通道体积之和.样品按昼夜分开采集,白天采样时间为08:00—19:00,夜间采样时间为20:00—翌日07:00,共采集202个样品,每个样品采样时长为11 h,采样时间为2017年10月—2018年2月.滤膜采样前、后均经 $50\% \pm 0.5\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿箱恒重48 h,再经电子分析天平称重.

1.3 样品分析

用陶瓷剪刀和镊子除去Teflon滤膜周围的塑料,然后放入Teflon消解罐中;加入3.5 mL硝酸、0.5 mL氢氟酸,于160 $^\circ\text{C}$ 的烘箱内密闭消解36 h,冷却、蒸发至近干;再加入2 mL 5%的硝酸溶液,于150 $^\circ\text{C}$ 的烘箱密闭消解12 h,以消除其余残渣;最后转移至离心管中用ICP-MS检测重金属元素.

1.4 质量控制

在采集样品中,左通道的溶蚀器会吸收气流中的酸、碱性气体,避免PM_{2.5}对这些气体的吸附,从而保证了PM_{2.5}的完整性.在样品监测分析中,每10个样品增加一个空白,测定空白值.用ICP-MS测定10种元素的标准工作曲线均大于0.999,并且3种标准样品(OU-6、AMH-1和GBPG-1)各元素回收率($n=3$)均在98%~105%之间.

1.5 健康风险评估

采用的健康风险模型是基于美国环境保护局和荷兰国家公共卫生与环境保护研究所关于城市暴露场景中土壤污染物的评估,包括致癌风险和非致癌风

险元素. 该研究分别对 Pb、Cd、Cr、As、Zn、Mn、Co、Ni、Cu 和 V 进行了终身增量致癌风险及非致癌风险评估. 对模型中的参数进行了修正, 计算公式:

$$LADD = \frac{C \times EF}{AT} \times \left(\frac{CR_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{CR_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (1)$$

$$ADD = \frac{C \times EF \times CR \times ED}{AT \times BW} \quad (2)$$

式中: LADD 为致癌元素的终生日均暴露剂量, $\text{ng}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; ADD 为经呼吸吸入的日均暴露剂量, $\text{ng}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; C 为重金属元素质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; CR_{child} 、 CR_{adult} 分别为儿童、成人的平均呼吸速率, m^3/d ; ED_{child} 、 ED_{adult} 分别为儿童、成人的暴露年限, a; BW_{child} 、 BW_{adult} 分别为儿童、成人的体重, kg; 其余参数含义及取值见表 1.

表 1 健康风险暴露参数含义及取值^[13-15]

Table 1 Exposure parameter values for health risk assessment^[13-15]

参数	单位	参数含义	成年男性	成年女性	儿童
CR	m^3/d	呼吸速率	16.8	13.9	8.6
BW	kg	体重	63	55.3	15
EF	d/a	暴露频率	365	365	365
ED	a	暴露年限	30	30	6
AT(致癌)	d	平均暴露时间	72.37×365	77.55×365	18×365
AT(非致癌)	d	平均暴露时间	30×365	30×365	6×365

致癌元素、非致癌元素分别选用终身增量致癌风险值 (ILCR) 和危险系数 (HQ) 来确定其危害程度, 计算公式:

$$ILCR = LADD \times SF \quad (3)$$

$$HQ = ADD/RfD \quad (4)$$

式中: SF 为致癌斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d})/\text{ng}$; RfD 为参考剂量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$. 若 ILCR 介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ (每 $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 人增加 1 位癌症患者) 之间, 则认为该物质对人群造成的致癌健康风险处于可接受水平. 当 $HQ \leq 1$ 时, 表示风险较小可以忽略; 当 $HQ > 1$ 时, 表示存在非致癌风险. 几种元素的致癌斜率因子和参考剂量见表 2.

表 2 重金属元素的致癌斜率因子和参考剂量^[16]

Table 2 Slope factors and reference doses of heavy metal elements^[16]

重金属元素	致癌斜率因子	参考剂量	重金属元素	致癌斜率因子	参考剂量
Pb	—	3.50×10^{-3}	Mn	—	1.43×10^{-5}
Cd	6.3	5.71×10^{-6}	Co	9.8	3.00×10^{-3}
Cr	42	2.86×10^{-5}	Ni	0.84	2×10^{-2}
As	15.1	1.23×10^{-4}	Cu	—	4×10^{-2}
Zn	—	3×10^{-1}	V	—	7×10^{-3}

注: —为无数据.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 与重金属元素污染特征

2.1.1 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 特征

贵阳市秋、冬两季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 范围分别 29~100、23~116 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值分别为 (53 ± 18) (62 ± 20) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 均高于 GB 3095—2012《环境空气质量标准》国家一级标准限值 ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 但低于二级标准限值 ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$). $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值超出 GB 3095—2012 二级标准限值的天数为 22 d, 其中冬季占 18 d, 说明贵阳市冬季大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 污染较为显著.

由图 1 可见, 昼夜 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 范围分别为 23~120 和 18~121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别为 (61 ± 20) (58 ± 24) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 污染白天比夜间稍高, 可能与白天人为活动较夜间密集有关.

2.1.2 $\text{PM}_{2.5}$ 重金属质量浓度特征

贵阳市秋、冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属元素质量浓度数据统计如表 3 所示. 由表 3 可见, $\rho(\text{As})$ 、 $\rho(\text{Zn})$ 和 $\rho(\text{Mn})$ 均为冬季高于秋季, 其他元素季节性波动范围较小. 贵阳市的能源构成中 70% 为煤炭, 民用生活煤炭、工业煤炭年消费量分别约为 800×10^4 和 600×10^4 t, 导致煤炭燃烧污染严重, 而贵阳市冬季燃煤供暖进一步加重了这种污染. 煤炭燃烧过程排放的大气颗粒物中含有大量的 As、Zn 和 Mn 等低温成矿伴生元素, 可能是导致 $\rho(\text{As})$ 、 $\rho(\text{Zn})$ 、 $\rho(\text{Mn})$ 冬季偏高的一个重要因素.

$\text{PM}_{2.5}$ 中重金属昼夜质量浓度的日变化特征如图 2 所示. 由图 2 可见, 在 10 种重金属中, $\rho(\text{Pb})$ 表现为白天低于夜间, $\rho(\text{Ni})$ 、 $\rho(\text{Mn})$ 、 $\rho(\text{Zn})$ 和 $\rho(\text{Cr})$ 均表

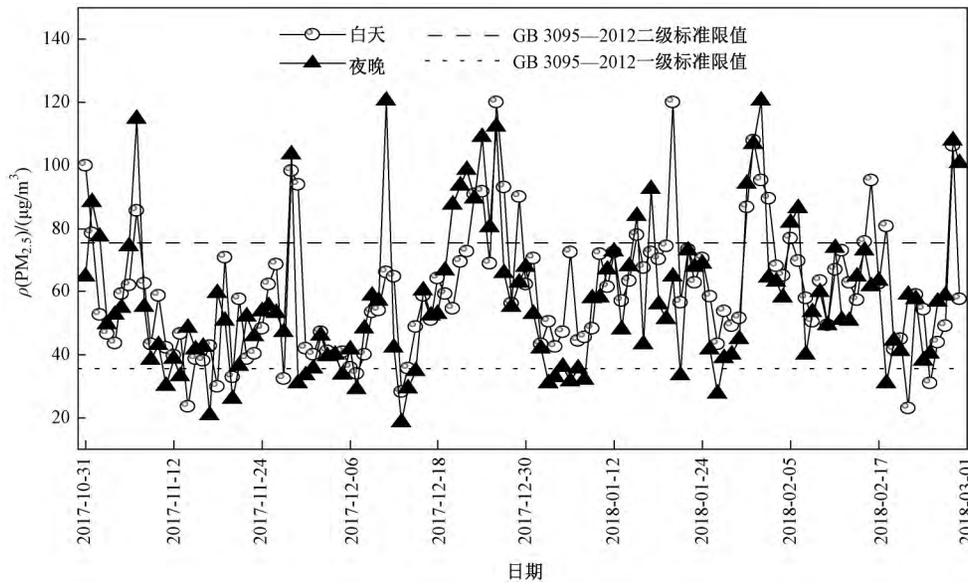


图 1 贵阳市秋冬季昼夜 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日变化特征

Fig.1 PM_{2.5} diurnal concentration level in autumn and winter of Guiyang City

表 3 贵阳市秋、冬两季 PM_{2.5} 中重金属元素质量浓度

Table 3 The concentrations of heavy metal elements in PM_{2.5} in autumn and winter in Guiyang City ng/m³

重金属元素	秋季			冬季		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
Pb	69	4.9	18±12	41	4.1	20±8.1
Cd	1.7	0.2	0.71±0.40	2.3	0.097	0.77±0.49
Cr	14	1.1	5.4±2.8	35	1.3	6.2±4.6
As	16	0.11	5.6±3.9	15	2.2	7.1±2.6
Zn	94	4.1	29±22	94	2.1	34±17
Mn	38	2.0	13±7.2	38	0.86	18±9.6
Co	0.55	0.023	0.14±0.10	1.4	0.017	0.17±0.23
Ni	9.8	0.36	2.9±1.8	11	0.54	2.9±1.8
Cu	19	0.42	8.4±5.5	25	2.0	8.8±4.2
V	1.0	0.04	0.44±0.28	1.7	0.018	0.43±0.34

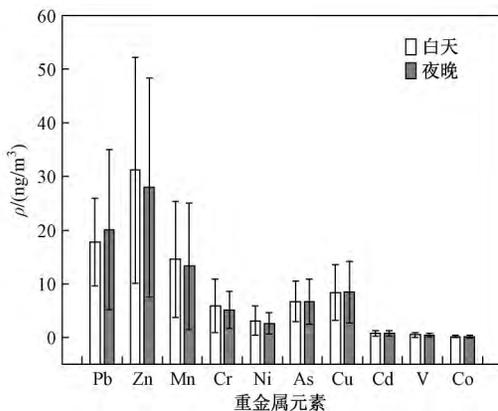


图 2 PM_{2.5} 中 10 种重金属元素的昼夜质量浓度变化特征

Fig.2 Variation characteristics of diurnal concentrations of 10 elements in PM_{2.5}

现出白天高于夜间,而 $\rho(\text{As})$ 、 $\rho(\text{Cd})$ 、 $\rho(\text{Cu})$ 、 $\rho(\text{V})$ 和 $\rho(\text{Co})$ 昼夜变化不显著。

采样期间,PM_{2.5} 中夜间 $\rho(\text{Pb})$ 最大值为 116 ng/m³,远大于白天的最大值(41 ng/m³)。推测与夜间较多的工程和运输车辆活动有关;昼、夜 $\rho(\text{Ni})$ 最大值分别为 50 和 12 ng/m³,Ni 元素主要来自于冶金和电镀等工业污染,并多集中在白天作业,可能是导致白天 $\rho(\text{Ni})$ 高于夜晚的重要原因;另外,冶金和电镀等工业也会造成 Mn、Zn 和 Cr 的污染,因此白天 $\rho(\text{Mn})$ 、 $\rho(\text{Zn})$ 和 $\rho(\text{Cr})$ 均高于夜晚。

由表 4 可见:贵阳市秋、冬两季 PM_{2.5} 中 10 种重金属元素质量浓度低于国内其他城市,略高于赫尔辛基市和多伦多市; $\rho(\text{As})$ 和 $\rho(\text{Cr})$ 分别为(6.7±4.0)和(5.5±4.2) ng/m³,均高于 GB 3095—2012 标准限值(分别为 6 和 0.19 ng/m³)。

2.2 来源特征

由图 3 可见:利用 PMF 模型对贵阳市秋冬季 PM_{2.5} 中 10 种重金属的源贡献进行解析,结果显示出 4 个主要贡献因子。因子 1 中 V 和 Ni 的占比在 70% 以上,Cd、Cr 和 Co 的占比范围为 20%~40%,考虑到采样点位周围存在有色金属冶炼厂,因子 1 可视为工业冶金源^[27];因子 2 中 Pb、Zn、Cd、Mn 和 Cr 占比均较高,其中 Zn 和 Cu 来源为交通源标识,Zn 被应用于轮胎制造^[28],而 Cu 被广泛的应用在刹车片^[29],Pb、Cd、Mn 和 V 则与重型柴油燃烧有关,因此因子 2 可视为交通污染源;因子 3 中 As、Cu 和 Zn 等元素占比均较高,其中 As 占比为 69%,是燃煤的标识元素^[30],

表 4 贵阳市与国内外其他城市 PM_{2.5} 中重金属的比较

Table 4 National and international comparison of heavy metal in PM_{2.5} in Guiyang City

地区	$\rho/(ng/m^3)$											数据来源
	PM _{2.5} ¹⁾	Pb	Cd	Cr	As	Zn	Mn	Co	Ni	Cu	V	
贵阳市	59±20	19±12	0.75±0.52	5.5±4.2	6.7±4.0	30±20	14±11	0.15±0.23	3.2±4.9	8.5±5.6	0.43±0.37	该研究
成都市	165±85	321±186	9.5±13	18±11	41±30		138±84		5.1±4.1			文献[17]
北京市	242	410		12	40	650	130	1.1	60	60	6.2	文献[18]
南京市	152	582	8.2	17	85	771	186	2.4	11	71	6.3	文献[19]
珠海市		59±46		5.6±3.1		149±122	28±16	1.6±1.7	7.2±3.3	20±17	12±10	文献[20]
杭州市	78	128±71		13±9	36±13	651±120	46±10		7±3	76±25	2±2	文献[21]
厦门市	61±15	15	0.77	3.3	4.3	451	20		3.2	5.1		文献[22]
西安市	103	181±115		333±411	541±433	805±520	467±327		370±289	668±657		文献[23]
长沙市	115	219	108	57		423	229		12	85		文献[24]
芬兰赫尔辛基市	12±7.5	5.8±5.5	0.12±0.13		0.80±0.74	14±8.6	3.3±2.4	0.14±0.25	2.0±1.3	3.1±1.6	5.0±3.7	文献[25]
美国多伦多市	12.7	3.4	0.3	1.2	0.4	16	3.8		0.8	2.5	0.5	文献[26]

注: 一为无数据. 1) $\rho(PM_{2.5})$ 单位为 $\mu g/m^3$.

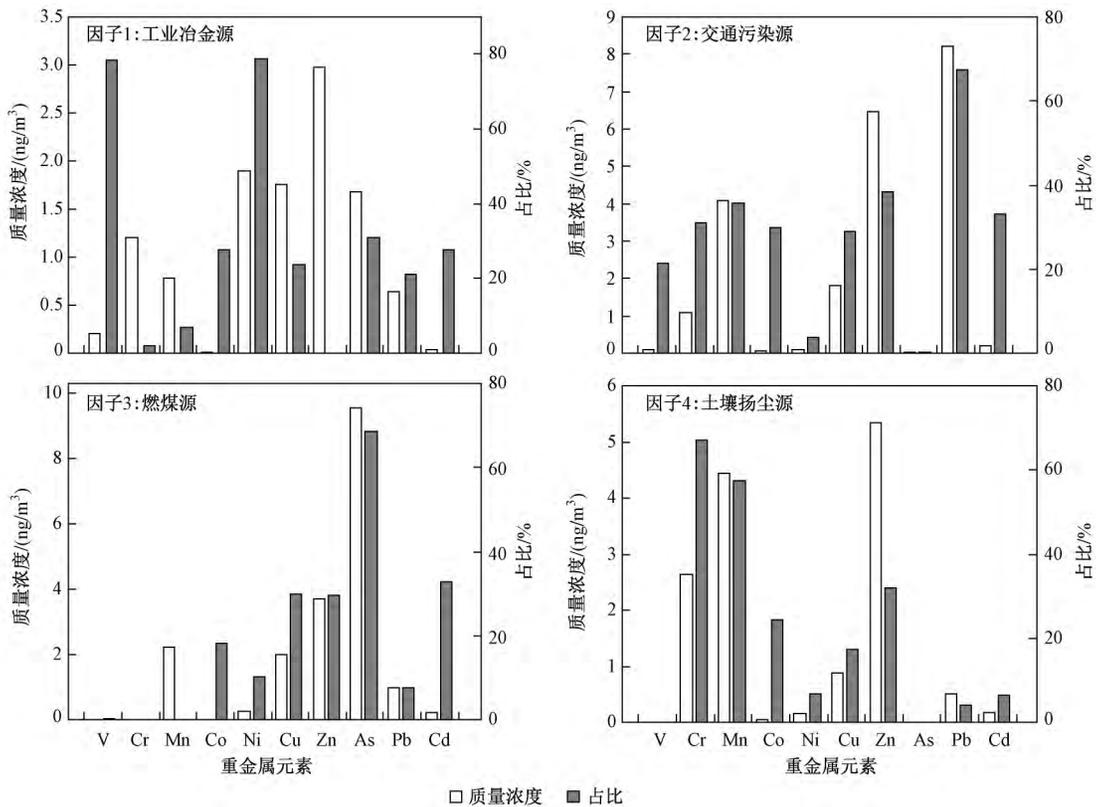


图 3 PMF 解析的因子谱特征及各污染源对 10 种重金属元素贡献百分比

Fig.3 Factor spectral characteristics analyzed by PMF and the contribution percentage of each pollution source to 10 metal elements

因此因子 3 可视为燃煤源; 因子 4 中 Cr 占比在 60% 以上, 同时 Mn、Zn 和 Cu 等地壳微量元素占比均较多, Cr、Mn、Zn 和 Cu 通常为自然源中的特征元素^[31],

因此因子 4 可视为自然源因子, 即土壤扬尘源。

各污染源对 PM_{2.5} 中 10 种重金属的源贡献率不同, 交通污染、燃煤、工业冶金和土壤扬尘是 10 种重

金属的主要来源,其贡献率分别为 39%、37%、14%、10%。其中,交通污染源对 Pb、Cd、Zn、Mn 和 Cu 贡献率较大,分别为 67%、33%、38%、36%和 29%,可能与近年来贵阳市机动车保有量逐年上升有关,截至 2017 年底,贵阳市机动车保有量已达 131×10⁴ 辆。燃煤源对 As、Cd、Zn 和 Cu 的贡献率也较大,分别为 68%、32%、29%、30%,与贵阳市目前能源结构主要依赖于煤炭相关,尤其在秋冬季工业用煤和生活用煤的需求量都显著增加。贵阳市工业冶金源对 V 和 Ni 的贡献率较大,分别为 78%和 79%,主要原因是贵州省有色金属资源丰富,集中了钢铁冶炼、铝冶炼、电解锰和汞冶炼等大部分的金属冶炼厂。Cr、Mn 和 Zn 等元素在土壤扬尘中占比分别为 67%、57%和 32%,这与

贵阳市表层土壤中 Cr、Mn 和 Zn 背景值较高有关。

2.3 健康风险评估

贵阳市 PM_{2.5} 中致癌元素(Cr、As、Cd、Co 和 Ni)以及非致癌元素(Pb、Zn、Mn、Cu 和 V)对成年男性、成年女性以及儿童的健康风险评估结果如表 5 所示。由表 5 可见:在致癌元素中,致癌风险依次为 Cr>As>Cd>Co>Ni。其中, Cr 和 As 对成年男性、成年女性和儿童致癌风险值介于 1.4×10⁻⁵~4.4×10⁻⁵之间,说明可能存在致癌风险; Cd 对成年男性、成年女性和儿童的致癌风险值分别为 4.8×10⁻⁶、4.3×10⁻⁶和 5.7×10⁻⁶,可能存在致癌风险;而 Co、Ni 对成年男性、成年女性和儿童的致癌风险均小于 1×10⁻⁶,不存在致癌风险。

表 5 贵阳市秋、冬两季 PM_{2.5} 中 10 种重金属元素的健康风险评估结果

Table 5 Results of health risk assessment of heavy metal elements in PM_{2.5} in autumn and winter of Guiyang City

重金属元素	危险系数(HQ)			终生增量致癌风险值(ILCR)		
	成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性	儿童
Cd	2.2×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻¹	4.8×10 ⁻¹	4.8×10 ⁻⁶	4.3×10 ⁻⁶	5.7×10 ⁻⁶
Cr	5.1×10 ⁻²	4.8×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	3.7×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁵	4.4×10 ⁻⁵
As	1.4×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²	3.1×10 ⁻²	1.6×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻⁵	1.9×10 ⁻⁵
Co	1.3×10 ⁻⁵	1.3×10 ⁻⁵	3.0×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁷	2.1×10 ⁻⁷	2.8×10 ⁻⁷
Ni	4.4×10 ⁻⁵	4.1×10 ⁻⁵	9.3×10 ⁻⁵	4.3×10 ⁻⁷	3.9×10 ⁻⁷	5.2×10 ⁻⁷
Pb	1.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³	—	—	—
Zn	2.6×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵	5.7×10 ⁻⁵	—	—	—
Mn	2.7×10 ⁻¹	2.5×10 ⁻¹	5.8×10 ⁻¹	—	—	—
Cu	5.7×10 ⁻⁵	5.3×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	—	—	—
V	1.7×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵	3.6×10 ⁻⁵	—	—	—

注: —表示无数据。

贵阳市 PM_{2.5} 中 10 种重金属元素对所研究的人群造成的非致癌风险均小于 1,说明贵阳市重金属的非致癌危险较低,在安全范围内。但是,成年男性、成年女性和儿童的总非致癌风险分别为 0.55、0.52 和 1.1。其中, Mn 和 Cd 的非致癌风险较高,占总非致癌风险值的 90%,长期接触 Mn 会引起类似帕金森综合症的神经症状^[32],而 Cd 和 Mn 的主要污染来源为工业废气和交通污染,因此要加强对工业废气和交通污染的控制。

3 结论

a) 贵阳市秋冬季 ρ(PM_{2.5}) 重金属污染处于较低水平,冬季 As、Zn 和 Mn 的污染程度远高于秋季。PM_{2.5} 中 ρ(Pb) 白天低于夜间, ρ(Cr)、ρ(Zn) 和 ρ(Ni) 则白天高于夜间,其他元素昼夜质量浓度相差不大。

b) 源解析显示,交通污染、燃煤、工业冶金和土

壤扬尘是采样期间 PM_{2.5} 中 10 种重金属的主要来源,贡献率分别为 39%、37%、14%和 10%,其中, Cr 的主要来源为土壤扬尘(68%)和交通污染(22%); As 主要来源为燃煤源(69%)和工业冶金源(28%); Cd 主要来源为燃煤源(34%),其次是交通污染源(32%)和土壤扬尘源(27%); Co 主要来源为土壤扬尘源(58%)、工业冶金源(25%)和燃煤源(18%); Pb 主要来源为交通污染源(84%); Ni 主要来源为工业冶金源(79%)。

c) 风险评估显示, Cd 和 Mn 的非致癌风险值均较高,对儿童存在一定的非致癌风险,其他元素对人们无非致癌风险。致癌元素 As、Cr 和 Cd 的致癌风险值介于 4.3×10⁻⁶~4.4×10⁻⁵之间,对人群可能存在致癌风险;而 Ni 和 Co 的致癌风险值均低于可接受水平(1×10⁻⁶)。

参考文献(References):

- [1] 高庆先,李亮,马占云,等.2013—2016年天气形势对北京秋季空气重污染过程的影响[J].环境科学研究,2017,30(2):173-183.
GAO Qingxian, LI Liang, MA Zhanyun, *et al.* The impacts of synoptic situation on heavy pollution process in autumn in Beijing during 2013-2016[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(2): 173-183.
- [2] 马艳,黄容,时晓曦,等.青岛冬季PM_{2.5}持续重污染天气的大气边界层特征[J].环境科学研究,2018,31(1):42-52.
MA Yan, HUANG Rong, SHI Xiaoxi, *et al.* Characteristics of planetary boundary layer for persistent PM_{2.5} heavy pollution in winter in Qingdao City [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(1): 42-52.
- [3] CHEN Peifei, BI Xiaohui, ZHANG Jiaqi *et al.* Assessment of heavy metal pollution characteristics and human health risk of exposure to ambient PM_{2.5} in Tianjin, China [J]. Particuology, 2015, 20: 104-109.
- [4] BURCU O, SAHIN U A, AKYUZ T. Elemental characterization of PM_{2.5} and PM₁ in dense traffic area in Istanbul, Turkey [J]. Atmospheric Pollution Research, 2013, 4(1): 101-105.
- [5] US EPA. The clean air act amendments of 1990 list of hazardous air pollutants [EB/OL]. Washington DC: Environmental Protection Agency, 2016-02-24 [2019-12-15]. <https://www.epa.gov/airtoxics/orig189.html>.
- [6] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile information sheet [EB/OL]. Atlanta: Department of Health and Human Services, 2019-12-06 [2019-12-15]. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>.
- [7] 孟凡胜,王飞,殷宝辉,等.京津冀中部夏季大气颗粒物空间分布特征[J].环境科学研究,2018,31(5):814-822.
MENG Fansheng, WANG Fei, YIN Baohui *et al.* Spatial distribution properties of atmospheric particles over central Beijing-Tianjin-Hebei Region in summer [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(5): 814-822.
- [8] WANG Xiaofeng, HE Shengliang, CHEN Shuchang, *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): 583-600.
- [9] ZHANG Jibiao, ZHOU Fengxia, CHEN Chunliang, *et al.* Spatial distribution and correlation characteristics of heavy metals in the seawater, suspended particulate matter and sediments in Zhanjiang Bay, China [J]. Plos One, 2018, 13(8): 1414-1439.
- [10] LIANG Longchao, LIU Na, LANDIS M S, *et al.* Chemical characterization and sources of PM_{2.5} at 12 h resolution in Guiyang, China [J]. Acta Geochimica, 2018, 37(2): 334-345.
- [11] FU Xuewu, FENG Xinbin, QIU Guangle, *et al.* Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(25): 4205-4212.
- [12] FAN Xuelu, CHEN Zhuo, LIANG Longchao, *et al.* Atmospheric PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Guiyang City, southwest china: concentration, seasonal variation, sources and health risk assessment [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 76(1): 102-113.
- [13] 王宗爽,段小丽,刘平,等.环境健康风险评估中我国居民暴露参数探讨[J].环境科学研究,2009,22(10):1164-1170.
WANG Zongshuang, DUAN Xiaoli, LIU Ping *et al.* Human exposure factors of chinese people in environmental health risk assessment [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(10): 1164-1170.
- [14] 环境保护部.中国人群暴露参数手册(成人卷)[M].北京:中国环境出版社,2013:12-44.
- [15] 贵州省统计局.贵州人口平均预期寿命分析报告[EB/OL].贵阳:贵州省统计局,2012-12-05 [2019-12-15]. http://www.gz.stats.gov.cn/tjsj_35719/tjfx_35729/201609/t20160929_1064717.html.
- [16] US EPA. Risk assessment guidance for superfund, volume I: human health evaluation manual (part A) [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, 1989: 636-640.
- [17] 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估[J].中国环境科学,2015,35(7):2225-2232.
LI Youping, LIU Hui Fang, ZHOU Hong, *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.
- [18] SUN Yele, ZHUANG Guoshun, TANG A A, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(10): 3148-3155.
- [19] 杨卫芬,银燕,魏玉香,等.霾天气下南京PM_{2.5}中金属元素污染特征及来源分析[J].中国环境科学,2010,30(1):12-17.
YANG Weifen, YIN Yan, WEI Yuxiang, *et al.* Characteristics and sources of metal elements in PM_{2.5} during hazy days in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2010, 30(1): 12-17.
- [20] 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估[J].环境科学,2019,40(4):1553-1561.
YANG Yihong, JIA Yan, BIAN Guojian, *et al.* Characteristics of elements and health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} at the suburb of Zhuhai City [J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1553-1561.
- [21] 包贞,冯银厂,焦荔,等.杭州市大气PM_{2.5}和PM₁₀污染特征及来源解析[J].中国环境监测,2010,26(2):44-48.
BAO Zhen, FENG Yinchang, JIAO Li, *et al.* Characterization and

- source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ in Hangzhou [J]. Environmental Monitoring in China 2010 26(2): 44-48.
- [22] 张小丹,于晓,宋庆勇,等.厦门湾南 PM₁₀和 PM_{2.5}中重金属特征与健康风险评价[J].环境科学与技术,2019,42(1): 210-219.
- ZHANG Xiaodan ,YU Xiao ,SONG Qingyong ,*et al.* Characteristics and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} and PM₁₀ at the south coast of Xiamen Bay [J]. Environmental Science & Technology (China) 2019 42(1) : 210-219.
- [23] 赵珀,卢新卫.西安节日期间 PM_{2.5}及其重金属浓度变化特征[J].河南科学,2016,34(8): 1301-1306.
- ZHAO Po ,LU Xinwei.The variation characteristics of concentration of PM_{2.5} and heavy metals during festivals in Xi'an [J]. Henan Science 2016 34(8) : 1301-1306.
- [24] ZHAI Yunbo , LIU Xiaoting , CHEN Hongmei , *et al.* Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} from Changsha [J]. Science of the Total Environment 2014 493: 109-115.
- [25] TUOMO A P ,LOUKKOLAK ,KORHONEN C H *et al.* Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki Area [J]. Atmospheric Environment 2001 35(32) : 5381-5391.
- [26] LEE P K ,BROOK J R ,DABEK Z E ,*et al.* Identification of the major sources contributing to PM_{2.5} observed in Toronto [J]. Environmental Science & Technology 2003 37: 4831-4840.
- [27] SONG Yu , XIE Shaodong , ZHANG Yuanhang , *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX [J]. Science of the Total Environment 2006 372(1) : 278-286.
- [28] FANG G C ,CHANG C N ,CHU C C ,*et al.* Characterization of particulate metallic elements of TSP ,PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan ,Taichung [J]. Science of the Total Environment 2003 308(1/2/3) : 157-166.
- [29] PANT P ,HARRISON R M.Critical review of receptor modelling for particulate matter: a case study of India [J]. Atmospheric Environment 2012 49: 1-12.
- [30] ZHENG Mei ,SALMON L G ,SCHAUER J *et al.* Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing ,China [J]. Atmospheric Environment 2005 39(22) : 3967-3976.
- [31] NGUYEN Q T , SKOV H , SORENSEN L , *et al.* Source apportionment of particles at Station Nord ,North East Greenland during 2008-2010 using COPREM and PMF analysis [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2013 13(1) : 35-49.
- [32] ZHENG Na ,LIU Jingshuang ,WANG Qichao ,*et al.* Heavy metals exposure of children from stairway and sidewalk dust in the smelting district ,northeast of China [J]. Atmospheric Environment , 2010 44(27) : 3239-3245.

(责任编辑:刘方)