

王鑫,肖舜,董治宝,等.西安重度以上污染天气PM_{2.5}重金属污染特征与健康风险[J].中国沙漠,2020,40(5):10-19.

西安重度以上污染天气PM_{2.5}重金属 污染特征与健康风险

王鑫¹,肖舜¹,董治宝¹,曹军骥²,张宁宁²,刘随心²,沈振兴³,
徐红梅³,管清玉⁴,陶燕⁴,蔡瑞婷¹,王雨萌¹

(1.陕西师范大学 地理科学与旅游学院,陕西 西安 710119; 2.中国科学院地球环境研究所 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室,陕西 西安 710061; 3.西安交通大学 能源与动力学院,陕西 西安 710049; 4.兰州大学 资源环境学院,甘肃 兰州 730000)

摘要:为研究汾渭平原核心城市(西安)重度以上污染天气PM_{2.5}重金属污染特征及健康风险,选取2018年11月至2019年1月采集的PM_{2.5}大气颗粒物样品,分析采样期间重度以上污染天气(AQI>200)PM_{2.5}中与人群暴露健康风险关联的9种典型重金属成分,利用相关性分析揭示与气象因子的关系,运用富集因子、相关性和主成分分析方法判断来源,借助美国EPA风险暴露模型表征重金属健康风险水平。结果表明:PM_{2.5}平均浓度191.49±48.67 μg·m⁻³,重金属的平均浓度(ng·m⁻³)顺序为Zn(324.98)、Mn(123.52)、Pb(118.59)、Cu(46.78)、As(18.11)、Cr(16.24)、Ni(5.37)、V(4.59)、Co(3.13)。致癌重金属中Cr与风速呈显著负相关(-0.462),Ni与气压呈显著负相关(-0.503)、Co与温度呈显著负相关(-0.506)。Zn、Pb、As污染与人为源密切相关,Ni、Co、Cu污染是自然源和人为源的共同作用;交通和燃煤排放、风扬尘、岩石风化排放一次气溶胶是重金属的主要来源。Mn元素具有较大非致癌风险,其他元素非致癌风险可忽略;Cr、As、Co风险值高于一般可接受水平,具有潜在致癌风险。

关键词: PM_{2.5}; 重金属; 污染特征; 健康风险; 汾渭平原核心城市

文章编号: 1000-694X(2020)05-010-10

DOI: 10.7522/j.issn.1000-694X.2020.00040

中图分类号: X51

文献标志码: A

0 引言

大气气溶胶及其污染成分是影响全球环境空气质量的重要因素。中国西北地区冬季或冬春交替季节容易发生霾或霾与沙尘混合污染天气,导致城市空气质量恶化、大气能见度降低、颗粒物浓度升高^[1-4]。2019年联合国环境规划署(UNEP)报道,颗粒物污染导致全球每年700万人过早死亡^[5]。对24个国家和地区的652个城市的环境健康资料Meta分析结果表明,PM_{2.5}浓度每增加10 μg·m⁻³,全因死亡率、心血管死亡率、呼吸死亡率分别增加0.68%、0.55%、0.74%^[6]。不仅如此,基于颗粒物来源与日死亡率的研究发现,机动车尾气排放产生的PM_{2.5}每增加10 μg·m⁻³将导致死亡率增加8%^[7]。另

外,PM_{2.5}易于富集对人体健康存在风险的重金属元素,通过呼吸吸入和饮食摄入等方式积聚在人体内,造成人体机能功能性障碍和不可逆性损伤^[8-10]。体内低浓度的Cr可通过产生初级DNA和损伤染色体而表现出遗传毒性^[11];长期摄入Pb在很大程度上影响人体的神经系统、新生儿运动和认知能力^[12]。世界卫生组织(WHO)国际癌症研究机构(IARC)将Cr(VI)、As列为1类致癌物,Co、Ni列为2B类致癌物^[13],因此开展大气细颗粒物负载无机元素中重金属对人体健康风险影响的研究具有现实意义。

大气污染中与城市生态环境和人群健康有关的重金属暴露风险问题已成为政府部门和社会公众共同关注的焦点,也是当前学术界关于大气环境与健康地理方向的前沿科学问题。

收稿日期:2020-01-18; 改回日期:2020-04-18

资助项目:国家自然科学基金项目(41771220);中央高校基本科研业务费自由探索项目(GK201803054)

作者简介:王鑫(1995—),女,山西运城人,硕士研究生,研究方向为大气污染与环境健康。E-mail: wangxin_0622@126.com

通信作者:肖舜(E-mail: sxiao@snnu.edu.cn)

近年来,国内学者在大气细颗粒物重金属污染特征与人体健康风险方面开展了卓有成效的研究。对西北干旱区重金属进行源解析得出,重金属污染主要来自农业源和化石燃料燃烧源^[14];在京津冀地区对北京不同区域重金属含量与健康风险研究表明,市中心和居住区PM_{2.5}元素含量远高于农村地区,居住区的致癌和非致癌风险高于市中心和农村地区^[15];在长三角地区对南京PM_{2.5}重金属经不同暴露途径导致健康风险分析得出,由呼吸吸入导致的致癌和非致癌风险高于饮食摄入和皮肤接触^[16];对上海不同功能区重金属含量与危险系数的研究表明,工业区PM_{2.5}元素含量高于居住区和商业区,而居住区的Cu、Zn、Pb、Mn的危险系数高于工业区和商业区^[17];在四川盆地研究成都PM_{2.5}重金属对人体健康风险表明,As、Mn和Cd对儿童和成人均具有显著非致癌风险,Cr具有潜在致癌风险^[18]。现有研究对PM_{2.5}中重金属的分析主要针对区域环境空气的PM_{2.5}中重金属污染程度及健康风险评价,对于不同等级环境空气质量PM_{2.5}中重金属的环境危害性重视度不足,因此本研究开展大气不同污染程度重金属污染特征与健康风险的分析具有重要意义。

汾渭平原地处黄土高原东南缘,受东亚季风和西风环流的共同影响^[19],自然背景下大气细颗粒物粉尘浓度偏高^[20]。近年来,该区域大气PM_{2.5}污染问题日趋严重^[21]。西安作为汾渭平原唯一省会城市,受到来自关中城市群及豫西、晋南等中小城市群大气污染物相互传输的共同作用,在国家打赢蓝天保卫战行动计划中处于特殊重要地位。该区域大气和地表过程来源的重金属元素是PM_{2.5}的重要组成部分,冬季不利的气象因素与高强度污染物排放以及盆地地形条件共同加持,直接导致大气PM_{2.5}中重金属浓度严重超标,对汾渭平原人群健康的影响不容忽视。目前,对汾渭平原内部主要城市的研究集中在PM_{2.5}组分的污染特征、来源解析等方面^[22-24],而对于人群环境健康效应方面的研究还比较少,本文聚焦于分析汾渭平原核心城市重度以上污染天气PM_{2.5}中9种重金属浓度特征,利用相关性分析揭示气象因子对其浓度的影响,运用富集因子、相关性和主成分分析表征重金属的来源,并借助美国环境保护署(EPA)的健康风险模型评估重金属经呼吸系统暴露对人群的健康风险。

1 资料与方法

1.1 样品采集与实验方法

采样点(34°15'49"N、108°89'29"E)位于陕西师范大学长安校区格物楼6层楼顶,距离地面约20 m,周围为校园、居民区和交通干道。采样时段为2018年11月至2019年1月,按照环境空气质量指数划分标准,空气质量指数(AQI)在201~300为重度污染,大于300为严重污染^[25]。在采样期间AQI大于200的天气共17 d,其中重度污染15 d,日期为2018年11月30日,12月1、19—20日,2019年1月1—2、4—5、7、10—14、24日;严重污染2 d,日期为2019年1月3、6日。

使用美国Airmetrics Minivol便携式气溶胶采样仪(额定流量为5 L·min⁻¹)对大气中PM_{2.5}样品进行24 h(当日10:00至次日10:00)不间断采集,每天采集1次,每次采样使用1张Teflon滤膜。采样前后滤膜均在温度控制在20~23℃、湿度控制在35%~45%的恒温恒湿箱中平衡24 h后称重,本研究所用样品均满足采样前的误差<15 mg,采样后的误差<20 mg。采样后PM_{2.5}样品用铝箔纸包裹并置于低温保存箱中保存。

全部实验分析在中国科学院地球环境研究所气溶胶化学与物理重点实验室进行,使用Sartorius M5百万分之一分析天平称重,并计算逐日PM_{2.5}质量浓度,采用Epsilon 5能量色散X射线荧光光谱仪测定PM_{2.5}中9种重金属元素V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb的浓度,每个样品设定30 min测量。

1.2 来源分析方法

目前关于重金属来源分析的方法主要有富集因子、相关性分析、主成分分析、正定矩阵因子分解模型等,这些方法经过长时间的验证已逐渐成熟,被广泛应用于大气颗粒物重金属来源分析。北京致癌重金属的来源采用相关性分析^[26];上海不同功能区重金属来源采用主成分分析^[27];南京夏冬季节重金属来源采用富集因子和主成分分析法^[28]。本研究中采用富集因子、相关性与主成分分析综合分析重金属的可能来源。

富集因子可用于判断大气颗粒物中重金属的来源。该方法选择土壤中较为稳定的元素 r 为参比

元素,利用PM_{2.5}样品中待判定元素*i*和*r*的相对浓度与地壳中相应元素*i*和*r*的相对丰度的比值得到元素*i*的富集因子(*EF*)。计算公式^[29]为:

$$EF = (C_i/C_r)_{\text{样品}} / (C_i/C_r)_{\text{地壳}} \quad (1)$$

以Fe作参比元素,选取陕西省土壤元素背景值进行计算^[30]。当被测元素相对地壳元素而言,比值小于10时,则主要来自于自然源;比值大于10时,表明该元素相对所参考地壳元素被富集,主要来自于人为源,且*EF*值越大,人为源影响越显著^[31]。

相关性分析利用相关系数来表征各元素之间的紧密程度。对重金属进行相关性分析能够指示重金属之间是否存在同源关系,有助于了解其来源。其中最常用的是Pearson相关系数,能够反映2个变量之间的线性相关程度,相关系数的绝对值越大,表示变量间相关性越强,说明元素具有同源性^[26]。

主成分分析应用降维方法将多个指标转换为少数几个具有显著代表性指标,通过对大气颗粒物中重金属含量进行汇总和提取,从而分辨出起主导作用的物质,是目前污染源识别较经典和成熟的方法。在主成分分析中,各重金属的载荷值反映了该重金属与主因子的相关系数,载荷值越大,表示该重金属与主因子的相关性越强,可认为该重金属在主因子中起主导作用^[32]。

1.3 健康风险分析方法

根据美国EPA风险暴露模型评估PM_{2.5}中重金属通过呼吸途径进入人体后的影响(表1)。各重金属对不同人群的非致癌物日均暴露剂量(*ADD*)、致癌物日均暴露剂量(*LADD*)的计算公式^[33]为

$$ADD(LADD) = c \times \ln hr \times EF \times ED / (BW \times AT) \quad (2)$$

表 1 健康风险暴露参数值^[33-34]
Table 1 Exposure parameters values of health risk^[33-34]

参数	参数意义	单位	成年男性	成年女性	儿童
lnhr	呼吸速率	m ³ ·d ⁻¹	16.6	13.5	8.6
EF	暴露频率	d·a ⁻¹	365	365	365
ED	暴露周期	a	30	30	6
BW	体重	kg	67.3	57.5	15
AT(致癌)	平均暴露时间	d	72.4×365	77.4×365	—
AT(非致癌)	平均暴露时间	d	ED×365	ED×365	ED×365

重金属的非致癌风险(*HQ*)计算公式^[33]为

$$HQ = ADD/RfD \quad (3)$$

式中:*RfD*为参考剂量,mg·kg⁻¹·d⁻¹。若*HQ*≤1时,认为非致癌风险较小或可以忽略,*HQ*>1时,认为存在非致癌风险。

重金属的终生增量致癌风险(*ILCR*)计算公式^[33]为

$$ILCR = LADD \times SF \quad (4)$$

式中:*SF*为致癌斜率因子,kg·d·mg⁻¹。若*ILCR*值介于10⁻⁶~10⁻⁴,认为具有潜在致癌风险,*ILCR*值大于10⁻⁴,认为有较高致癌风险。本研究中9种重金属的*RfD*和4种致癌重金属*SF*值见表2。

表 2 重金属暴露参考剂量(*RfD*)和致癌斜率因子(*SF*)^[35-36]
Table 2 Reference doses and slope factors of the heavy elements^[35-36]

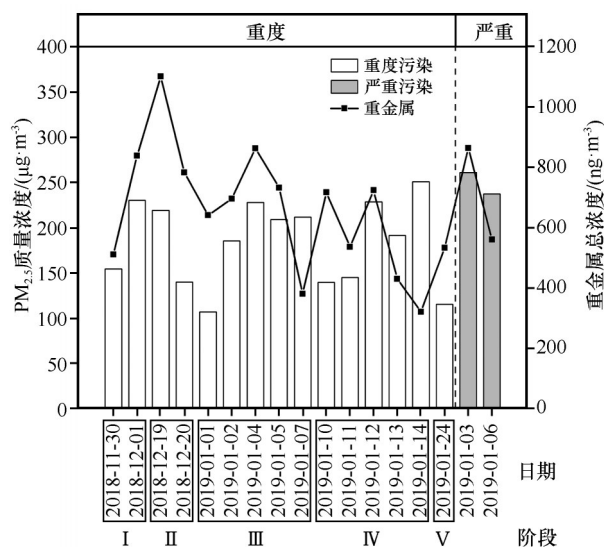
元素	<i>RfD</i> /(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	元素	<i>RfD</i> /(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	<i>SF</i> /(kg·d·mg ⁻¹)
V	7.00x10 ⁻³	Cr	2.86 x10 ⁻⁵	42
Mn	1.43x10 ⁻⁵	Co	5.71 x10 ⁻⁵	9.8
Cu	4.02x10 ⁻²	Ni	2.06x10 ⁻²	0.84
Zn	3.00x10 ⁻¹	As	3.01x10 ⁻⁴	15.1
Pb	3.52x10 ⁻³			

2 结果与分析

2.1 PM_{2.5}质量浓度及9种重金属总浓度变化特征

2018年11月至2019年1月份渭平原核心城市(西安)重度以上污染天气PM_{2.5}质量浓度范围介于107.08~260.91 μg·m⁻³,平均质量浓度为191.49±48.67 μg·m⁻³,是国家二级标准限值(75 μg·m⁻³)的2.55倍,远低于北京市冬季雾霾天气日平均浓度(509.26 μg·m⁻³)^[37],高于上海市宝山区、广州市年均质量浓度和成都市冬季日均质量浓度(103.07、48、149 μg·m⁻³)^[27,38-39]。

重度以上污染天气PM_{2.5}中重金属的浓度总平均为661.31±201.03 ng·m⁻³,变化范围介于322.30~1101.24 ng·m⁻³。由图1可见,重度污染天气PM_{2.5}浓度呈波动变化状态,而重金属总浓度呈降低的趋势,严重污染天气重金属总浓度随PM_{2.5}降低而降低。本研究将重度污染分为5个阶段,第I阶段为2018年11月30日至12月1日,重金属总浓度随PM_{2.5}浓度的增大而增大;第II阶段为2018年12月

图1 重度以上污染天气PM_{2.5}质量浓度和9种重金属总浓度Fig.1 PM_{2.5} mass concentration and total concentration of heavy metal in severely polluted weather

19—20日, 重金属总浓度随PM_{2.5}浓度的减小而减小; 第III阶段为2019年1月1—2、4—5、7日, 重金属总浓度和PM_{2.5}的变化趋势在前4日基本一致, 最后1日相反, 整个时段重金属总浓度与PM_{2.5}浓度的相关系数为0.132, 相关性不明显, 而前4日两者的

相关系数高达0.845; 第IV阶段为2019年1月10—14日, 重金属总浓度与PM_{2.5}呈负相关, 相关系数为-0.435, 双尾方向 α 显著性水平检验值为0.465, 表明二者之间无明显负相关性。

2.2 重度以上污染天气重金属污染水平

重度以上污染天气重金属浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)如图2A所示, 由高到低顺序为Zn(324.98)、Mn(123.52)、Pb(118.59)、Cu(46.78)、As(18.11)、Cr(16.24)、Ni(5.37)、V(4.59)、Co(3.13)。其中Zn、Mn和Pb分别占重金属总浓度的49.14%、18.68%、17.93%, 而Ni、V、Co仅占总浓度的2%。相比于标准中As($6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)、Pb($500\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)的参考浓度限值, 本研究中As浓度是限值的3.02倍, 而Pb浓度低于限值。比较重度污染与严重污染时重金属浓度发现, 9种重金属浓度大小顺序仍为Zn、Mn、Pb、Cu、As、Cr、Ni、V、Co, 且V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As和Pb均表现为严重污染高于重度污染, 高出比例分别为7.8%、1.1%、5.2%、11.1%、8.9%、15.5%、3.7%和5.0%, 而Cr表现为重度污染高于严重污染, 高出比例达36.7%(图2B)。

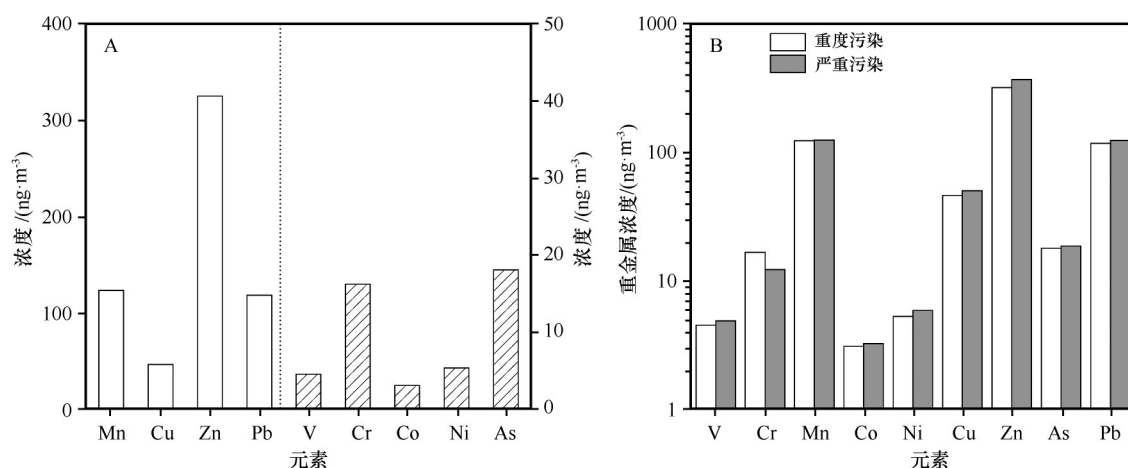


图2 重度以上污染天气重金属平均水平

Fig.2 Average levels of heavy metals in severely polluted weather

本研究5个重度污染阶段重金属浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)具体而言: 第I阶段9种重金属中含量高的是Zn(323.99)、Pb(133.70)、Mn(127.14), 占重金属总浓度的86.6%, Ni(5.72)、V(5.55)、Co(2.39)含量低, 仅占2.0%; 第II阶段含量高的是Zn(518.26)、Mn(174.81)、Pb(147.23), 比重高达89.2%, Ni(6.95)、V(5.52)、Co(2.38)含量低, 仅占1.6%; 第III阶段丰富的是Zn(322.73)、Pb(130.25)、Mn(113.03), 占比达

85.3%, Ni(4.75)、V(3.84)、Co(3.29)含量少, 仅占1.8%; 第IV阶段含量高的是Zn(251.63)、Mn(115.38)、Pb(87.83), 占比达83.2%, Ni(5.07)、V(4.41)、Co(3.48)含量低, 仅占2.3%; 第V阶段含量高的是Zn(231.01)、Pb(116.16)、Mn(104.44), 占比达84.6%, Ni(5.13)、V(4.81)、Co(3.20)含量低, 仅占2.5%(图3)。可见在5个重度污染阶段, 含量最高的重金属均为Zn, 而第I、III、V阶段Pb高于Mn, 第

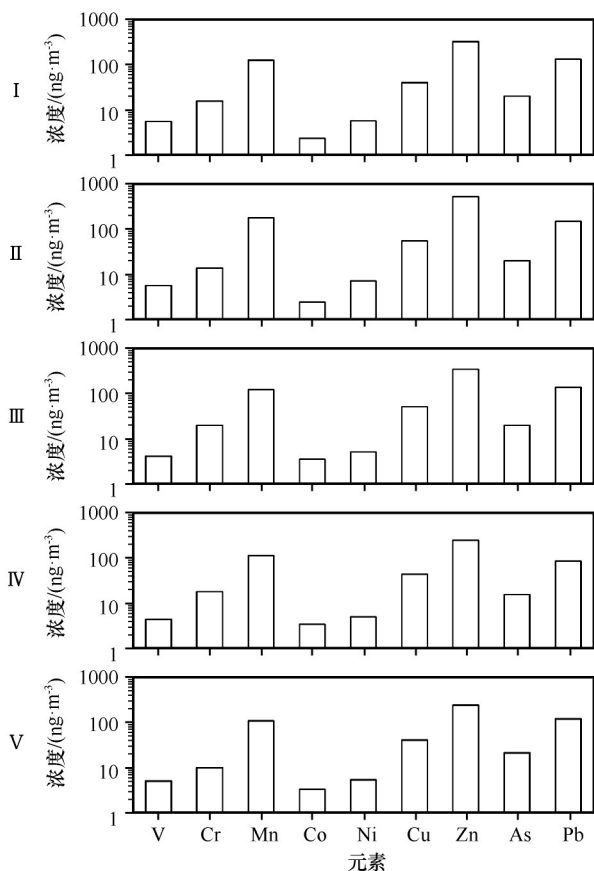


图3 重度污染I~V阶段重金属水平

Fig.3 Heavy metal levels in polluted weather during severely polluted stage I-V

II、IV阶段Mn高于Pb。总体来看,5个重度污染阶段均为Zn、Mn、Pb含量高,Ni、V、Co含量低。对5个重度污染阶段单一元素分析表明,V、Co、Ni、Cu、As在5个污染时段浓度水平都保持一致;Mn和Zn在第II阶段最高,Pb在第IV阶段最低,其他阶段浓度水平基本一致;而Cr与 $PM_{2.5}$ 之间显著正相关,相关系数为0.885。

与北京相比,西安Mn浓度是北京的2.00倍,Cu浓度是北京的1.27倍,Zn、Pb浓度与北京基本相当,V、Cr、Ni、As的浓度则低于北京,分别低70.0%、27.5%、80.9%、52.2%;与上海相比,西安Cu浓度是上海的1.61倍,Mn、Pb浓度与上海基本相当,而Cr、Ni、Zn浓度均低于上海,分别低47.6%、80.1%、30.1%;与广州相比,西安除V以外的其他重金属的浓度均高于广州,其中Mn浓度显著高于广州,高出比例为263.3%,Cr、Ni、Cu、Zn、Pb高出比例为80.4%、34.3%、26.4%、44.4%、54.0%;与成都相比,西安V、Cr、Mn、Ni、Cu浓度显著高于成都,分别为成都的2.70、1.77、1.87、2.15、1.26倍,而Pb浓度则低于成都31.1%(表3)。综合来看,与国内其他城市相比,西安Mn、Cu浓度处于较高水平,V、Cr、Ni、Zn、Pb浓度处于中等水平,As浓度相对较低。

表3 西安市 $PM_{2.5}$ 中9种重金属浓度与国内主要城市比较Table 3 Xi'an $PM_{2.5}$ heavy metal levels compared with major domestic cities

城市	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
西安(本研究)	4.59	16.24	123.52	3.13	5.37	46.78	324.98	18.11	118.59
北京 ^[40]	15.3	22.4	62.0	—	28.1	36.8	313.0	37.9	117.3
上海 ^[27]	—	31	132	—	27	29	465	—	133
广州 ^[38]	9	9	34	—	4	37	225	—	77
成都 ^[41]	1.7	9.2	66	—	2.5	23	350	20	172

“—”表示文献中无该元素数据。

2.3 $PM_{2.5}$ 及重金属与气象因子相关性

$PM_{2.5}$ 污染不仅与当地独特的地形、产业结构有关,而且与气象条件也密切相关^[42-43]。重度以上污染天气期间,4个气象因子中风速与 $PM_{2.5}$ 间呈显著负相关关系,相关系数为-0.419,而温度、相对湿度和气压与其无显著相关性,说明 $PM_{2.5}$ 主要受制于风速的影响(表4)。V与风速、温度呈正相关关系,与相对湿度、气压间呈负相关关系,其中温度、气压与

V存在显著相关关系,相关系数分别为0.590、-0.511,说明V浓度主要受温度、气压的影响,当温度升高或气压降低时,V浓度随之升高。Cr与相对湿度、气压间呈正相关关系,与风速、温度间呈负相关关系,其中与风速呈显著负相关关系,相关系数为-0.462,说明风速是影响Cr的主要因素。Mn与风速、相对湿度、气压呈负相关关系,与温度呈正相关关系,其中Mn与气压的相关系数为-0.434,呈显著负相关关系,说明Mn浓度变化受气压影响较大,

表 4 PM _{2.5} 及重金属与气象因子相关性				
Table 4 Correlation between PM _{2.5} heavy metals and meteorological factors				
PM _{2.5} 与重金属	风速	温度	相对湿度	气压
PM _{2.5}	-0.419*	0.021	0.211	0.054
V	0.087	0.590*	-0.331	-0.511*
Cr	-0.462*	-0.168	0.367	0.291
Mn	-0.212	0.215	-0.026	-0.434*
Co	-0.289	-0.506*	0.300	0.354
Ni	-0.118	0.296	-0.134	-0.503*
Cu	-0.395	-0.327	0.201	0.109
Zn	-0.191	0.091	-0.063	-0.256
As	-0.063	-0.083	0.129	-0.175
Pb	0.028	-0.111	0.160	-0.181

*表示 $P<0.05$ 。

并在一定污染强度下,风速、温度、相对湿度对 Mn 浓度变化无明显影响。Co 与相对湿度、气压间呈正相关关系,与风速、温度间呈负相关关系,其中 Co 与温度呈显著负相关关系,相关系数为-0.506,说明温度的降低可能会导致空气中 Co 浓度升高。Ni 与风速、相对湿度、气压均呈负相关关系,其中与气压呈显著负相关关系,相关系数为-0.503,说明气压是影响 Ni 的主要气象因子,而风速、温度、相对湿度变化在短期内不会对 Ni 浓度产生显著影响。Cu、Zn、As、Pb 与各气象因子间均无显著相关性,说明短期内 Cu、Zn、As、Pb 与各气象因子之间不存在相关性,其浓度变化受气象因子影响不明显。

2.4 重金属来源

西安重度以上污染天气重金属富集因子变化范围较大(1.8~484.6),其中,Cr、V、Mn 的富集程度最低,EF 值分别为 1.8、3.1、8.3,表明其主要受自然源的影响;Ni、Co、Cu 的富集程度略高,EF 值分别为 10.8、12.5、75.1,表明 Ni、Co、Cu 可能来自于自然源和人为源的共同作用;Zn、Pb、As 的富集程度最高,EF 值分别为 183.7、238.0、484.6,表明 Zn、Pb、As 主要来自于人为源。整体而言,西安重金属污染受人为源影响显著(图 4)。

重度以上污染天气 PM_{2.5} 中重金属元素 Pb、Cu、Zn、Mn、Ni、As 元素之间两两相关,说明这些元素可能存在共同来源(图 5)。Cr 与 Cu 相关,与其他元素均无相关性,说明 Cr 与其他元素来源不同,而 Cu 与

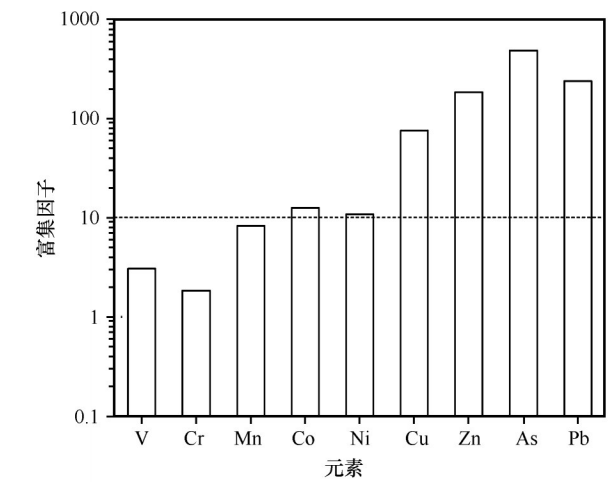


图 4 PM_{2.5} 重金属元素富集因子(以 Fe 为参比元素)

Fig.4 PM_{2.5} enrichment factor for heavy metals (with Fe as the reference element)

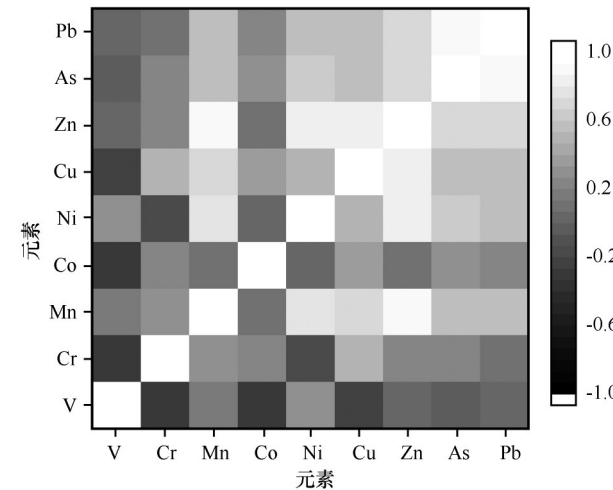


图 5 PM_{2.5} 中重金属相关性

Fig.5 Correlation results of heavy metals in PM_{2.5}

其他元素的来源存在差异,同时由 PM_{2.5} 重金属元素富集因子分析结果可知,Cr 主要受自然源的影响,Cu 来自于自然源和人为源的共同作用,因此 Cr 和 Cu 之间相关性表明存在共同的自然来源。Co、V 与其他元素间均无相关性,说明 Co、V 与其他元素来源不同。Co、V 是土壤尘埃的良好指标,V 也是海洋船只燃烧重油排放的标志元素^[44],由于西安地处西北内陆地区,距离海洋较远,且本研究中 V 的 EF 值低,因此 Co、V 主要来自于自然源的贡献。

重度以上污染天气 PM_{2.5} 重金属主成分分析结果如图 6 所示,共提取了 3 个特征值大于 1 的因子,累计贡献率为 81.07%,可以较好地解释重金属污染来源。主因子 1 解释了总方差的 47.84%,有 6 个重金属元素载荷较高,分别是 Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb。

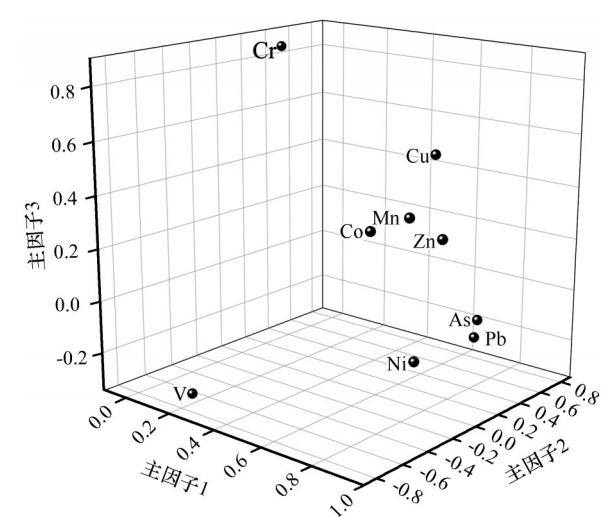


图6 重金属主成分分析结果

Fig.6 Principal component analysis results of heavy metals

其中Mn、Cu、Zn被认为是交通排放的标志元素, Johansson等^[45]研究表明超过90%的道路交通排放Cu是由于机动车制动磨损造成的,40%以上的Zn来自排放的废气。Ni、As和Pb被认为是燃煤排放的典型元素^[37,46],西安作为典型的北方城市,冬季供暖燃烧煤炭排放大量污染颗粒,经迁移扩散使近地面空气中Ni、As和Pb含量较高。因此,主因子1反映交通排放和燃煤排放的影响。主因子2解释了总方差的17.09%,载荷较高的元素是Co,其是土壤尘埃的

标志元素,也是建筑尘埃的代表元素^[44]。因此,主因子2反映风扬粉尘的影响。主因子3解释了总方差的16.13%,载荷较高的元素是Cr,Cr被广泛用于金属冶炼和铸造行业,通过污泥焚化和粉尘直接排放到空气中^[47];此外Cr也广泛存在于自然界中,主要自然来源是岩石风化。由于本研究中Cr浓度为 $16.24\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,EF值仅为1.8,主要来自于自然源的贡献。因此,主因子3反映岩石风化的影响。综上可知,西安PM_{2.5}重金属污染来源主要包括交通排放和燃煤排放、风扬粉尘以及岩石风化。

2.5 健康风险

依据EPA健康风险评价模型评估汾渭平原核心城市(西安)重度以上污染天气PM_{2.5}中V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb重金属对成年人和儿童的非致癌风险及Co、Cr、Ni、As重金属对成年人的致癌风险。重金属对不同人群通过呼吸系统暴露的非致癌风险平均水平介于 $6.12\times10^{-5}\sim4.95$,9种重金属元素的非致癌风险Mn>Cr>Co>As>Pb>Cu>Zn>V>Ni;致癌风险平均水平介于 $4.11\times10^{-7}\sim6.97\times10^{-5}$,4种重金属元素的致癌风险Cr>As>Co>Ni。对同一元素,非致癌风险儿童>成年男性>成年女性,致癌风险成年男性>成年女性(表5)。

表5 重金属非致癌暴露风险系数和致癌暴露风险值

Table 5 Non-carcinogenic exposure risk coefficients and carcinogenic exposure risk values for heavy metals

元素	危险系数HQ			终生增量致癌风险ILCR	
	成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性
V	1.62×10^{-4}	1.54×10^{-4}	3.76×10^{-4}		
Cr	1.40×10^{-1}	1.33×10^{-1}	3.25×10^{-1}	6.97×10^{-5}	6.21×10^{-5}
Mn	2.13	2.03	4.95		
Co	1.35×10^{-1}	1.29×10^{-1}	3.14×10^{-1}	3.13×10^{-6}	2.79×10^{-6}
Ni	6.43×10^{-5}	6.12×10^{-5}	1.50×10^{-4}	4.61×10^{-7}	4.11×10^{-7}
Cu	2.87×10^{-4}	2.73×10^{-4}	6.67×10^{-4}		
Zn	2.67×10^{-4}	2.54×10^{-4}	6.21×10^{-4}		
As	1.48×10^{-2}	1.41×10^{-2}	3.45×10^{-2}	2.80×10^{-5}	2.49×10^{-5}
Pb	8.31×10^{-3}	7.91×10^{-3}	1.93×10^{-2}		

在重度以上污染天气时重金属经由呼吸系统暴露的非致癌风险值均低于1(除Mn外),表明这些重金属暴露量低于非致癌风险的阈值,该区域人群受这些重金属的非致癌健康风险几乎可以忽略;而Mn的非致癌风险较显著,成年男性、成年女性、儿

童的HQ分别为2.13、2.03、4.95,显著高于EPA的限值,说明Mn对成年人和儿童具有非致癌风险;与成年人相比,Mn对儿童的非致癌风险是成年人2倍多,主要原因与成年人和儿童之间存在体重、室外暴露时长、呼吸速率等暴露参数的差异有关,由于

儿童的体重比成年人低,他们对环境污染物更加敏感。

Ni的致癌风险低于可接受风险限值(1×10^{-6}),对人体无致癌风险;Cr($6.21\times 10^{-5}\sim 6.95\times 10^{-5}$)、As($2.49\times 10^{-5}\sim 2.80\times 10^{-5}$)和Co($2.79\times 10^{-6}\sim 3.13\times 10^{-6}$)的致癌风险均处于EPA的可接受水平范围内($1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-4}$),说明具有潜在致癌风险。无论成年男性或成年女性,Cr的致癌风险均最高(成年男性 6.95×10^{-5} ,成年女性 6.21×10^{-5}),说明如果城市居民暴露于目前Cr污染水平大气中达30年,则癌症发病率为每100 000人中6.21~6.95人。

3 结论

汾渭平原核心城市(西安)重度以上污染天气PM_{2.5}平均质量浓度 $191.49\pm 48.67\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高于国家二级标准限值,9种重金属的总浓度平均为 $661.31\pm 201.03\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,浓度 $\text{Zn}>\text{Mn}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{As}>\text{Cr}>\text{Ni}>\text{V}>\text{Co}$;在5个重度污染阶段中含量较高的重金属均为Zn、Mn、Pb,含量较少重金属均为Ni、V、Co。

综合4个气象因子与PM_{2.5}及9种重金属相关分析发现,不同气象因子的变化对重金属污染物浓度产生的影响各不相同。在重度以上污染天气期间,PM_{2.5}、Cr与风速呈显著负相关,相关系数分别为-0.419、-0.462;V、Mn、Ni与气压间具有明显的负相关,相关系数分别为-0.511、-0.434、-0.503;V与温度呈显著正相关,相关系数为0.590;Co与温度呈显著负相关,相关系数为-0.506;PM_{2.5}及重金属与相对湿度间均无显著相关性。

富集因子分析结果表明,Zn、As、Pb的EF值远大于100,其污染与人为源密切相关,Co、Ni、Cu的EF值在10~100范围,其污染是自然源和人为源的共同作用,V、Cr、Mn的EF值小于10,主要受自然源的影响。相关性主成分分析进一步表明,Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb主要来源于交通和燃煤排放,Co来源于风扬粉尘,Cr来源于岩石风化,贡献率分别为47.84%、17.09%、16.13%。

健康风险评价结果表明,Mn对成年人和儿童具有非致癌风险,其余重金属无非致癌风险;致癌金属Cr、As、Co的风险值处于EPA的可接受水平范围内,具有潜在致癌风险,其中Cr与As的风险值比Co高出一个数量级。就不同人群而言,非致癌风险表现为儿童高于成年人,致癌风险表现为成年男性高于成年女性。

参考文献:

- [1] IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report [M]. Geneva, Switzerland:IPCC,2014:151.
- [2] 白冰,张强,陈旭辉,等.中国西北干旱半干旱区气溶胶分类及特征[J].中国沙漠,2019,39(5):105-110.
- [3] 刘超,花丛,张恒德,等.基于风廓线雷达的北京春季一次“先霾后沙”空气污染过程分析[J].中国沙漠,2019,39(5):88-96.
- [4] 张芝娟,衣育红,陈斌,等.2018年春季中国北方大范围沙尘天气对城市空气质量的影响及其天气学分析[J].中国沙漠,2019,39(6):13-22.
- [5] UNEP.Air Pollution in Asia and the Pacific: Science-based Solutions[M].Nairobi,Kenya:UNEP,2019:18-24.
- [6] Liu C, Chen R, Sera F, et al.Ambient particulate air pollution and daily mortality in 652 cities [J].The New England Journal of Medicine,2019,381(8):705-715.
- [7] Ostro B, Tobias A, Querol X, et al.The effects of particulate matter sources on daily mortality: a case-crossover study of Barcelona, Spain [J].Environmental Health Perspectives,2011,119(12):1781-1787.
- [8] Zhao X G, Li Z L, Wang D L, et al.Assessment of residents' total environmental exposure to heavy metals in China [J].Scientific Reports,2019,9(1):1-12.
- [9] Xu X, Nie S, Ding H Y, et al.Environmental pollution and kidney diseases [J].Nature Reviews Nephrology, 2018, 14 (5) : 313-324.
- [10] Møller P, Danielsen P H, Karottki D G, et al.Oxidative stress and inflammation generated DNA damage by exposure to air pollution particles [J].Mutation Research-Reviews in Mutation Research,2014,762:133-166.
- [11] Agay-Shay K, Friger M, Linn S, et al.Air pollution and congenital heart defects [J]. Environmental Research, 2013, 124: 28-34.
- [12] Agency for toxic substances and disease registry.ATSDR toxic: substances portal [EB/OL]. (2011-03-03) [2020-03-13]. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp>.
- [13] IARC.Agents classified by the IARC monographs 1-109 [EB/OL]. (2019-12-12) [2019-12-17]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.
- [14] Guan Q Y, Zhao R, Pan N H, et al.Source apportionment of heavy metals in farmland soil of Wuwei, China: comparison of three receptor models [J].Journal of Cleaner Production, 2019, 237:1-10.
- [15] Gao Y, Guo X Y, Ji H B, et al.Potential threat of heavy metals and PAHs in PM_{2.5} in different urban functional areas of Beijing [J].Atmospheric Research,2016,178-179:6-16.
- [16] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, et al.Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China [J].Atmospheric Environment,2012,57:146-152.

- [17] Huang H, Jiang Y, Xu X Y, et al. In vitro bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 610–611: 546–554.
- [18] Li Y P, Zhang Z S, Liu H F, et al. Characteristics, sources and health risk assessment of toxic heavy metals in $PM_{2.5}$ at a megacity of southwest China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(2): 353–362.
- [19] Zhao S Y, Feng T, Tie X X, et al. Impact of climate change on Siberian high and wintertime air pollution in China in past two decades [J]. *Earth's Future*, 2018, 6(2): 118–133.
- [20] Zhang X Y, Gong S L, Zhao T L, et al. Sources of Asian dust and role of climate change versus desertification in Asian dust emission [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(24): 1–4.
- [21] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, 514: 218–222.
- [22] Zhang Q, Shen Z X, Cao J J, et al. Variations in $PM_{2.5}$, TSP, BC, and trace gases (NO_2 , SO_2 , and O_3) between haze and non-haze episodes in winter over Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 112: 64–71.
- [23] 徐红梅, 曹军骥, 沈振兴, 等. 西安冬季不同空气质量级别对应的 $PM_{2.5}$ 化学组分变化特征 [J]. *科技导报*, 2015, 33(6): 31–36.
- [24] Liu P P, Lei Y L, Ren H R, et al. Seasonal variation and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ during winter and summer over Xi'an, China [J]. *Atmosphere*, 2017, 8(5): 91–103.
- [25] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行): HJ633–2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 2–3.
- [26] 陶俊, 张仁健, 段菁春, 等. 北京城区 $PM_{2.5}$ 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 411–417.
- [27] Wang J, Hu Z M, Chen Y Y, et al. Contamination characteristics and possible sources of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in different functional areas of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 68: 221–229.
- [28] Sun Y Y, Hu X, Wu J C, et al. Fractionation and health risks of atmospheric particle-bound As and heavy metals in summer and winter [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 487–494.
- [29] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1986, 42(3): 196–197.
- [30] 环境保护局. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 450–490.
- [31] Veyseyre A, Moutard K, Ferrari C, et al. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(2): 415–425.
- [32] Hsu L C, Huang C Y, Chuang Y H, et al. Accumulation of heavy metals and trace elements in fluvial sediments received effluents from traditional and semiconductor industries [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1–12.
- [33] 生态环境部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
- [34] 段小丽, 赵秀阁. 中国人群暴露参数手册(儿童卷)概要 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [35] EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F) [S]. Washington, USA: Office of Emergency and Remedial Response, U.S.EPA, 1989.
- [36] EPA. Exposure Factors Hand Book; 2011 Edition (final Report) [M]. Washington, USA: National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, 2011: 4–21.
- [37] 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.
- [38] Tao J, Zhang L M, Cao J J, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China: with emphasis on ship emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1559–1570.
- [39] Liao T T, Wang S, Ai J, et al. Heavy pollution episodes, transport pathways and potential sources of $PM_{2.5}$ during the winter of 2013 in Chengdu (China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584/585: 1056–1065.
- [40] Yu L D, Wang G F, Zhang R J, et al. Characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in an urban environment in Beijing [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, 13(2): 574–583.
- [41] Tao J, Cao J J, Zhang L M, et al. $PM_{2.5}$ pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(4): 8679–8699.
- [42] 赵克蕾, 刘新春, 陆辉, 等. 乌鲁木齐冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源 [J]. *中国沙漠*, 2015, 35(3): 707–714.
- [43] 韩茜, 魏文寿, 刘明哲, 等. 气流输送对乌鲁木齐市 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 质量浓度的影响 [J]. *中国沙漠*, 2013, 33(1): 223–230.
- [44] Kanagaraj J, Babu N K C, Mandal A B. Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2008, 16(16): 1807–1813.
- [45] Johansson C, Norman M, Burman L. Road traffic emission factors for heavy metals [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(31): 4681–4688.
- [46] Liu P P, Ren H R, Xu H M, et al. Assessment of heavy metal characteristics and health risks associated with $PM_{2.5}$ in Xi'an, the largest city in northwestern China [J]. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2018, 11(9): 1037–1047.
- [47] Liu J W, Chen Y J, Chao S H, et al. Emission control priority of $PM_{2.5}$ -bound heavy metals in different seasons: a comprehensive analysis from health risk perspective [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 644: 20–30.

Pollution characteristics and health risk of heavy metals in PM_{2.5} in severely polluted weather in Xi'an, China

Wang Xin¹, Xiao Shun¹, Dong Zhibao¹, Cao Junji², Zhang Ningning², Liu Suixin², Shen Zhenxing³,
Xu Hongmei³, Guan Qingyu⁴, Tao Yan⁴, Cai Ruiting¹, Wang Yumeng¹

(1.College of Geography Science and Tourism, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China; 2.Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 3.School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 4.College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: To study the pollution characteristics and health risks of heavy metals in PM_{2.5} in severely polluted weather in Xi'an, a core city in Fenwei Plain of China, this study selected PM_{2.5} atmospheric particulate matter samples collected from November 2018 to January of the following year. It is used to analyze 9 typical heavy metal components in PM_{2.5} that are associated with the health risks of population exposure in severely polluted weather ($AQI > 200$) during the sampling period, the correlation analysis to reveal the relationship with meteorological factors, the enrichment factor, correlation analysis and principal component analysis to determine the source, the EPA risk exposure model was used to characterize the health risk level. The results show that the average mass concentration of PM_{2.5} is $191.49 \pm 48.67 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The average concentration of heavy metal elements from high to low is Zn, Mn, Pb, Cu, As, Cr, Ni, V, Co. Correlation analysis with meteorological factors found that Cr was significantly negatively correlated with wind speed (-0.462), Ni was significantly negatively correlated with air pressure (-0.503), and Co was significantly negatively correlated with temperature (-0.506). Enrichment factor analysis results show that Zn, Pb, As pollution is closely related to anthropogenic sources, and Ni, Co, Cu pollution is the combined effect of natural and anthropogenic sources; Correlation analysis and principal component analysis results show that the main sources of heavy metals are transportation and coal combustion, wind dust, and rock weathering. The results of the health risk show that the non-carcinogenic risk of Mn element is high, and the non-carcinogenic risk of other elements can be ignored; and Cr, As, and Co risk values are higher than generally acceptable levels, which has potential carcinogenic risks.

Key words: PM_{2.5}; heavy metals; pollution characteristics; health risk; core city in Fenwei Plain