

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020052702

徐雪梅, 冯小琼, 陈军辉, 等. 攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染特征及健康风险评估[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2780-2788.

XU Xuemei, FENG Xiaoqiong, CHEN Junhui, et al. Pollution characteristic and health risk assessment of metal elements in PM<sub>2.5</sub> of Panzhihua City[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(9): 2780-2788.

## 攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染特征及健康风险评估\*

徐雪梅 冯小琼 陈军辉\*\* 尹寒梅 钱骏

(四川省生态环境科学研究院, 成都, 610041)

**摘要** 为研究西南典型矿业城市——攀枝花市大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中金属元素来源及健康风险, 于2019年7月、10月在攀枝花市5个环境受体点位采集了150个PM<sub>2.5</sub>样品, 并对PM<sub>2.5</sub>中Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Cd、Ba、Fe、Al共13种金属元素的质量浓度进行了测试, 利用因子分析和健康风险模型分别对金属元素的来源及潜在健康风险进行了探讨. 结果表明, 监测期间, 攀枝花市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均值为33.0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 低于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)一级标准(35  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 所测金属元素在PM<sub>2.5</sub>中占比在4%—12%之间, 浓度较高的Fe、Al、Zn、Ti、Pb等5种元素质量浓度均值分别为1259.8、288.0、130.6、129.2、82.4  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 其余元素质量浓度大小顺序分别为Mn (34.8  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > V (24.3  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Cu (18.0  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Ni (13.5  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > As (7.2  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Ba (6.9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Cr (5.1  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Cd (1.2  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 与国内其它矿业城市相比, Fe、Ti、V等3种金属元素的质量浓度处于较高水平, 其余元素相差不明显. 源解析结果表明, 矿山开采和土壤扬尘、钢铁、交通污染、燃煤是攀枝花市PM<sub>2.5</sub>中金属元素的主要来源. 对Ni、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn、V、Pb等9种有毒重金属元素进行健康风险评估, 结果表明, Mn对儿童产生非致癌风险, 风险值为1.58, 其余有毒重金属元素的非致癌风险值均小于1, 健康影响较小, 风险值大小依次为Mn、Cr、As、Pb、V、Cd、Ni、Cu、Zn. Cr对人体有致癌健康风险, As、Ni、Cd致癌风险均在可接受范围( $10^{-6}$ — $10^{-4}$ )之内.

**关键词** 金属元素, 来源解析, 健康风险评估, 攀枝花.

## Pollution characteristic and health risk assessment of metal elements in PM<sub>2.5</sub> of Panzhihua City

XU Xuemei FENG Xiaoqiong CHEN Junhui\*\* YIN Hanmei QIAN Jun

(Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu, 610041, China)

**Abstract** To evaluate the sources and health risks of metal elements in PM<sub>2.5</sub> in Panzhihua, which is the typical mining city in southwest China, 150 PM<sub>2.5</sub> samples were collected at five sites from Panzhihua in July and October 2019 and thirteen elements including Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd, Ba, Fe, Al were analyzed. The factor analysis and health risk assessment model were used to explore potential sources and health risks. The results showed: The daily average mass concentration of  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  was 33.0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , which is lower than the primary standard (35  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) of Chinese National Ambient Air Quality Standards (GB 3095—2012), during the monitoring period. The mass concentration of the thirteen metal elements accounted for 4%—12% of  $\rho(\text{PM}_{2.5})$ . The mass

2020年5月27日收稿(Received: May 27, 2020).

\* 国家重点研发计划课题(2018YFC0214006)资助.

Supported by National Key R&D Program of China(2018YFC0214006).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 028-86254596, E-mail: 9503062@qq.com

concentrations of Fe, Al, Zn, Ti, Pb were 1259.8, 288.0, 130.6, 129.2, 82.4 ng·m<sup>-3</sup>, respectively, and other elements concentration decreased as Mn (34.8 ng·m<sup>-3</sup>)>V (24.3 ng·m<sup>-3</sup>)>Cu(18.0 ng·m<sup>-3</sup>)>Ni (13.5 ng·m<sup>-3</sup>)>As(7.2 ng·m<sup>-3</sup>)>Ba(6.9 ng·m<sup>-3</sup>)>Cr(5.1 ng·m<sup>-3</sup>)>Cd (1.2 ng·m<sup>-3</sup>). Comparing with other mining cities in China, the mass concentrations of Fe, Ti, V metal elements were at a high level, and the mass concentrations of other elements were not significant difference from others. The factor analysis implied that the main sources of metal elements were mining and dust sources, steel source, traffic pollution, coal combustion in Panzhihua City. The results of health risk assessment showed: Mn was found to cause highly non-carcinogenic risk to children which value was 1.58, the non-carcinogenic risk values of other toxic heavy metals were all less than 1, and the health impact was relatively small. The risk values decreasing as Mn, Cr, As, Pb, V, Cd, Ni, Cu, Zn. Cr was found to be with carcinogenic risk, the carcinogenic risks of As, Ni, Cd were within the threshold value (10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup>), indicating relatively small impacts.

**Keywords** metal elements, source apportionment, health risk assessment, Panzhihua City.

PM<sub>2.5</sub> 是我国许多城市除臭氧外的首要污染物, 金属元素浓度在其中占比为 5%—10%<sup>[1-2]</sup>. 有研究表明<sup>[3]</sup>, PM<sub>2.5</sub> 粒径小, 更利于金属元素的富集, 且其可不经过滤直接进入人体肺部, 增加了对人体健康危害的风险<sup>[4]</sup>. 不同金属元素对人体健康危害不同<sup>[5-6]</sup>, 如长时间暴露在一定浓度的 Pb 环境中, 会导致先天畸形和神经系统病变, 导致新生儿的运动和认知能力障碍; As 中毒会损伤皮肤和指甲; 过量的 Cd、Ni 暴露会诱发呼吸系统疾病. 2017 年国际癌症研究机构 (IARC) 公布的致癌物清单中, 将 Cr、Cd、As、Co、Ni 等重金属的化合物列为致癌物. 我国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 对环境空气中 Pb(500 ng·m<sup>-3</sup>)、Cd(5 ng·m<sup>-3</sup>)、Hg(50 ng·m<sup>-3</sup>)、As(6 ng·m<sup>-3</sup>) 和 Cr<sup>6+</sup>(0.025 ng·m<sup>-3</sup>) 的浓度进行了限定<sup>[7]</sup>. 国内外学者对京津冀<sup>[8-9]</sup>、东南沿海<sup>[10-11]</sup> 等城市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素的污染水平、来源解析开展了大量的研究工作, 并在重金属污染水平、分布特征、化学形态等方面的研究积累了较多的科研成果<sup>[12-14]</sup>.

攀枝花市是长江上游最大的资源型矿业城市, 也是我国典型的工业城市之一, 全市以矿业开发为基础. 对于攀枝花市环境污染的研究主要集中在土壤污染<sup>[15]</sup>、大气降尘<sup>[16]</sup> 等方面, 而对于环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素浓度分布及健康风险评估研究报道相对较少. 自 2017 年末以来, 随着煤炭、金属等工业产品的价格回暖, 攀枝花市相关行业生产量持续增长, 导致污染物排放量逐步增大<sup>[17]</sup>, 2018 年攀枝花市钢铁行业 PM<sub>2.5</sub> 排放量共 1401.79×10<sup>3</sup> t, 占全市总排放量 11%<sup>[18]</sup>. 因此, 对于加强攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素浓度、来源解析及重金属潜在健康风险评价等方面的研究具有重要的意义.

为了解攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中不同金属元素质量浓度及来源, 本研究于 2019 年 7 月、10 月在攀枝花市 5 个环境受体点位采用离线采样的方法采集 150 个 PM<sub>2.5</sub> 颗粒物样品, 对样品中的 Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Cd、Ba、Fe、Al 共 13 种元素质量浓度进行了测试, 并对其来源进行了分析, 同时计算了 Ni、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn、V、Pb 共 9 种有毒重金属元素对不同人群的健康影响, 以期对攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素的污染防治措施和政策的制定提供相关建议和科学依据.

## 1 材料和方法(Materials and methods)

### 1.1 采样点位介绍

考虑城市不同功能区、污染水平等信息, 本研究采样共设置 5 个监测点位开展环境受体样品采集, 具体点位为: 弄弄坪、河门口、炳草岗、仁和、四十中小, 5 个点位均位于国控点附近, 点位分布如图 1. 弄弄坪、河门口位于企业分布集中区, 炳草岗和四十中小点位设置在居民区, 与企业密集区距离相对较近, 仁和点位周边企业分布相对较少.

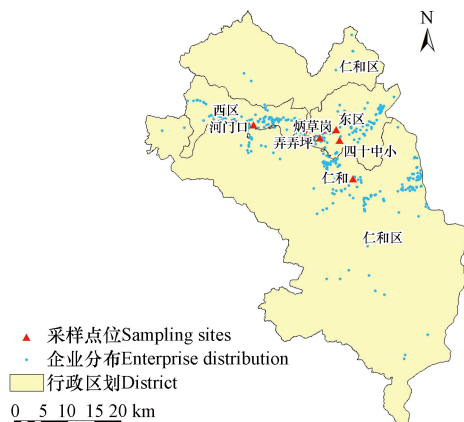


图 1 采样点位设置及周边企业分布情况

Fig.1 Locations of ambient sampling sites and distribution of surrounding enterprises

### 1.2 样品采集与分析

为了解攀枝花市  $PM_{2.5}$  中金属元素质量浓度分布特征, 于 2019 年 7 月 11—27 日, 10 月 14—28 日对监测点位环境空气  $PM_{2.5}$  进行采集, 共采集 30 d, 每天样品采集时间为 11:00—翌日 10:00, 采集 23 h, 采样流量为  $16.7 L \cdot min^{-1}$ . 采样仪器为武汉天虹 TH-16A 四通道采样器, 采样滤膜为 whatman 47 mm teflon 膜. 滤膜样品的保存与运输以及质量控制严格按照标准执行.

本研究的分析内容包括  $PM_{2.5}$  和无机金属元素质量浓度 (Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Cd、Ba、Fe、Al), 所有组分分析测试方法及质控措施均按照标准方法执行, 具体方法、仪器及型号见表 1.

表 1  $PM_{2.5}$ 、无机元素分析方法及仪器

Table 1  $PM_{2.5}$ , Elements analysis methods and instruments

测试项目 Project	分析方法 Method	测试仪器及型号 Instrument	模式 Mode	内标 Internal standard
$PM_{2.5}$	《环境空气 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 的测定-重量法》(HJ 618-2011)	百万分之一天平 Sartorius WZA26-NC	—	—
Ti、V、Cr、Mn、Ni、 Cu、Zn、As、Pb、 Cd、Ba	《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)	PerkinElmer NexION 2000 ICP-MS	He碰撞模式 $O_2$ 反应模式 标准模式	Sc、Ge Y In
Fe、Al	《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 777-2015)	PerkinElmer Optima 8000 ICP-OES	—	—

### 1.3 重金属健康风险评价计算方法

本研究主要针对呼吸道暴露途径, 对攀枝花市  $PM_{2.5}$  中有毒重金属 Ni、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn、V、Pb 产生的健康风险进行评估, 不对经口摄入及皮肤接触产生的健康风险进行评估, 故实际的健康风险会更大. 本研究中 Mn、Cu、Zn、Pb 和 V 为非致癌物质 (有阈化合物), Cr、Ni、As 和 Cd 为属于致癌物质 (无阈化合物)<sup>[19]</sup>. 研究对象分为: 儿童 (0—18 岁)、成人 (>18 岁)、老年人 (>60 岁). 呼吸途径摄入量计算见公式<sup>[20]</sup>(1)(2):

$$ADD = C \times \frac{InR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

$$LADD = \frac{C \times EF}{AT} \times \left( \frac{InhR_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{InhR_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (2)$$

其中, 计算非致癌物质时用公式(1), 计算致癌物质时用公式(2). 式中, ADD 表示非致癌物质的终生日均暴露剂量, LADD 表示致癌物质的终生日均暴露剂量, 单位均为  $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$ . 式中参数见表 2, 参数取值参考文献 [21—22].

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

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

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (4)$$

式中, ILCR 表示人群癌症发生的概率. 若 ILCR 在  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  之间 (即每 1 万人到 100 万人增加 1 个癌症患者), 可认为该物质的致癌健康风险处于可接受水平<sup>[23-25]</sup>; SF 表示经呼吸暴露的致癌斜率系数 ( $(\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})^{-1}$ ), 为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. HQ<sup>[26-27]</sup> 表示风险的大小, 当  $HQ \leq 1$  时, 风险较小或可以忽略;  $HQ > 1$  时, 存在非致癌风险. RfD 表示参考剂量 ( $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ), 表示每天每 kg 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.

表 2 呼吸途径的健康风险评价参数

Table 2 Parameters for health risk assessment through inhalation pathway

参数 Parameters	物理意义 Name	儿童取值 Value of children	成人取值(以男性计) Value of adult(male)	老年人(以男性计) Value of elderly(male)	单位 Unit
C	重金属质量浓度	95%UCL	95%UCL	95%UCL	$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
EF	年暴露频率	365	365	365	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$
ED	暴露年限	18	18—72.4	72.4	a
AT	平均暴露时间	365×ED(非致癌作用)、365×72.4(致癌作用)			d
BW	平均体重	15	67.3	59.7	kg
InhR	呼吸速率	8.6	16.6	11.53	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$

95%UCL: 平均值的95%置信上限. 95%UCL: 95% confidence interval for mean.

#### 1.4 数据处理

利用 SPSS Statistics 24.0 版本对所测金属元素浓度值对数样本中 95% 置信区间的最大值 (95%UCL) 及金属元素因子分析进行计算.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度分布特征

采样期间, 攀枝花市  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  均值为  $33.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 5 个监测点位  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  分别为弄弄坪  $32.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、河门口  $30.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、炳草岗  $35.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、仁和区  $30.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、四十中小  $37.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , PM<sub>2.5</sub> 及金属元素质量浓度 (5 个点位浓度均值) 随时间变化趋势如图 2 所示.

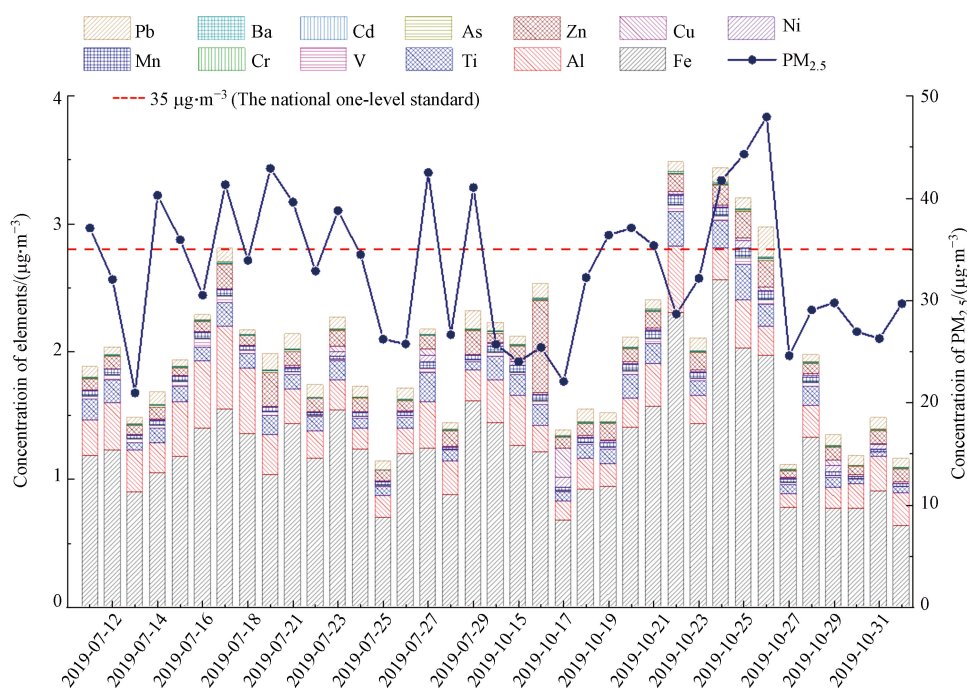


图 2 PM<sub>2.5</sub> 和金属元素质量浓度随时间变化情况

Fig.2 Change of PM<sub>2.5</sub> and metal elements concentration with time

攀枝花市所有监测日  $\rho$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 均低于国家二级标准值 ( $\text{GB 3095-2012}$ ,  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 仅有 15 d 高于国家一级标准值 ( $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 金属元素日均浓度变化与  $\text{PM}_{2.5}$  变化趋势基本相同, 在  $\text{PM}_{2.5}$  中占比为 4%—12%, 全市平均占比为 6%, 与北京(3%), 天津(2%), 保定(3%), 廊坊(3%) 等<sup>[28]</sup> 城市相比, 攀枝花市金属元素浓度占比处于较高水平.

## 2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素浓度水平及分布特征

攀枝花市各监测点位金属元素浓度如图 3 所示, 在测试的 13 种金属元素中, Fe、Al、Zn、Ti、Pb 质量浓度较高, 占所测元素总浓度的 94%, Fe、Al、Zn、Ti、Pb 元素质量浓度均值分别为  $1259.8$ 、 $288.0$ 、 $130.6$ 、 $129.2$ 、 $82.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 其余元素质量浓度大小顺序分别为 Mn ( $34.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > V ( $24.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Cu ( $18.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Ni ( $13.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > As ( $7.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Ba ( $6.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Cr ( $5.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > Cd ( $1.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

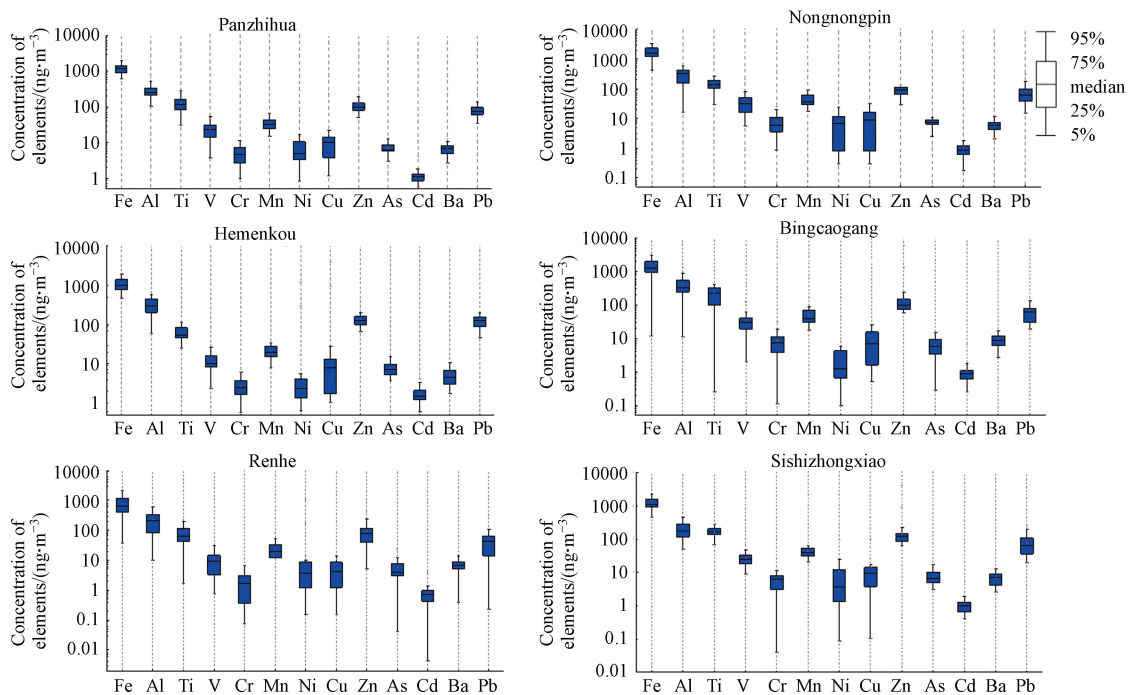


图 3 攀枝花市及各点位金属元素浓度

Fig.3 Concentrations of metal elements in Panzhihua City and sites

对比  $\text{GB3095-2012}$  规定的 Pb ( $500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )、As ( $6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )、Cd ( $5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 可知, 除 As 质量浓度比国家标准高出  $1.18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  外, Pb、Cd 浓度值均低于国家标准限值. 弄弄坪、河门口、炳草岗、仁和、四中小 5 个监测点位金属元素浓度值在  $\text{PM}_{2.5}$  中占比分别为 8%、6%、7%、4%、6%, 整体而言, 各点位差异并不明显, 弄弄坪占比略高于其它点位, 与其监测点位周围密集分布的企业有关. 分析各监测点位不同元素浓度可得, 河门口 Pb 质量浓度值为  $137.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , Cu 质量浓度为  $42.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别是全市均值的 1.7 倍、2.3 倍. Pb 是燃煤标志性元素之一、Cu 主要来自于机动车等<sup>[29]</sup>, 说明河门口  $\text{PM}_{2.5}$  中 Pb、Cu 主要受到燃煤及交通污染的影响, 可能与河门口片区的电厂和攀煤集团大量使用的燃煤<sup>[16]</sup> 有关. 炳草岗 Al、Ti、Cr、Mn 浓度略高于其它点位, 与点位周边聚集的冶金、钢铁企业有关.

攀枝花市 Ti、V 储量分别位居全球第一和第三、铁矿石储量全国第二, 与国内具有代表性的矿业城市及成都市  $\text{PM}_{2.5}$  中金属元素的浓度比较结果见表 3. 攀枝花市  $\text{PM}_{2.5}$  中 Fe、Ti、V 质量浓度显著高于苏州、鞍山、常州、邯郸, 与其独特的地质背景特点有关, 此外错落分布在市区的矿山开采企业、选矿厂、冶炼厂等钢铁企业污染物的排放也对金属元素质量浓度有所贡献. 与成都市相比, 除 Fe、Ti、V 元素外, Mn、Ni 元素浓度也高于成都市, Mn、Ni 产生于冶金过程中. 因此, 需加强对钢铁企业颗粒物排放的治理工作.

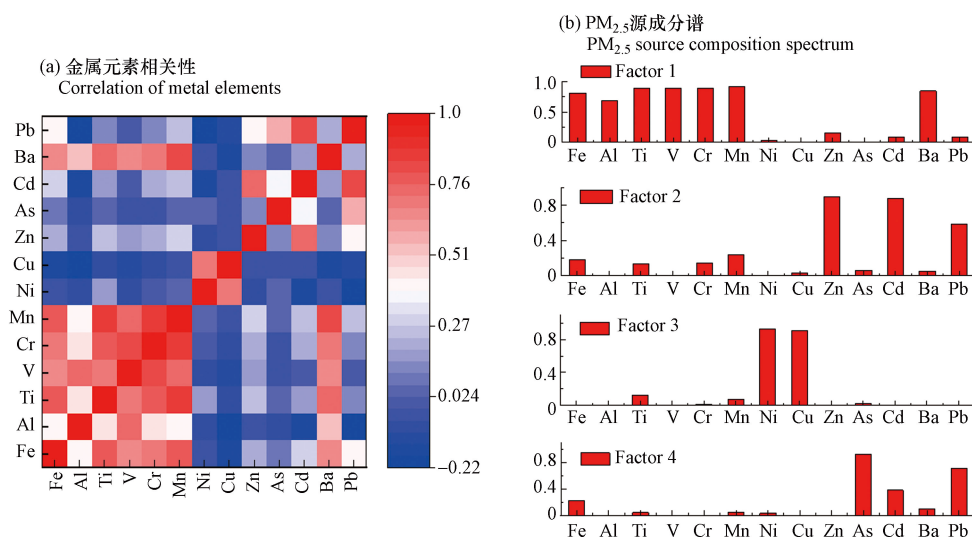
表 3 攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素浓度与国内其它城市对比(ng·m<sup>-3</sup>)Table 3 Comparison of metal elements concentration in PM<sub>2.5</sub> of Panzhihua City with other cities in China(ng·m<sup>-3</sup>)

地区 Region	Fe	Al	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Ba	Pb
本研究	1259.8	288.0	129.2	24.3	5.1	34.8	13.5	18.0	130.6	7.2	1.2	6.9	82.4
苏州 <sup>[30]</sup>	511	—	15	5	7	36	6	26	266	3	3	41	94
鞍山 <sup>[31]</sup>	984.5	819.0	—	6.7	14.2	—	9.7	28.8	464.8	37.9	1.9	—	164.3
常州 <sup>[32]</sup>	595.4	296.4	10.0	4.5	5.0	35.6	4.9	33.4	448.4	7.4	1.3	—	82.8
邯郸 <sup>[33]</sup>	—	—	30	5	10	100	—	30	400	30	—	20	300
成都 <sup>[34]</sup>	366.2	300	36.8	1.1	5.7	22.6	11.5	27.6	250.9	76.1	2.4	—	106.5

“—”, 未监测 not measured.

### 2.3 金属元素来源解析

利用 SPSS statistics 24 因子分析对攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素的源贡献进行解析, 结果如图 4 所示, 图 4(a) 为各金属元素的相关系数, 图 4(b) 为 PM<sub>2.5</sub> 源解析成分谱, 提取前 4 个因子作为有效主因子, 因子载荷的累积方差贡献率为 82.6%, 能够反映主要的污染源信息。

图 4 攀枝花市金属元素相关性及其 PM<sub>2.5</sub> 源成分谱Fig.4 Correlation of metal elements and PM<sub>2.5</sub> source composition spectrum in Panzhihua City

因子 1 载荷贡献率为 39.4%, 主要由 Fe、Al、Ti、Cr、Mn、Ba 构成。Al 是土壤源的代表元素, V、Ba 和 Al 具有较好的相关性, 说明 V、Ba 部分来源于土壤扬尘; Fe、Mn、Ti、V 来源于矿山开采过程中产生的扬尘<sup>[35]</sup>, Cr、Ba 和 Mn、Fe、Ti 具有很好的相关性, 说明 Cr、Ba 部分来源于矿山开采过程中产生的扬尘, 故因子 1 可代表矿山开采和土壤扬尘源。因子 2 载荷贡献率为 16.6%, 主要由 Zn、Cd、Pb 构成。Zn、Pb 和 Cd 与钢铁冶炼过程有关<sup>[36]</sup>, 因子 2 可代表钢铁源。因子 3 载荷贡献率为 13.7%, 主要由 Ni 和 Cu 构成。Ni 主要来源于燃油尘<sup>[37]</sup>、Cu 来源于机动车相关活动<sup>[27]</sup>, 故因子 3 代表交通污染源。因子 4 载荷贡献率为 12.9%, 主要由 As、Pb、Cd 构成, 其中 As、Pb 占比更多, As、Pb 是燃煤源的代表性元素<sup>[38]</sup>, 故因子 4 为燃煤源。因此, 攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素主要来源于矿山开采和土壤扬尘源、钢铁源、交通污染源和燃煤源。

### 2.4 有毒重金属健康风险评估

攀枝花市 Ni、Cr、As、Cd、Mn、Cu、Zn、V、Pb 等 9 种有毒重金属元素对儿童、成人和老年人的健康风险评估结果如表 4。所有元素的 ADD 值均高于 LADD 值, 两种暴露剂量值的大小顺序均为 Zn>Pb>Mn>Cu>V>Ni>As>Cr>Cd。健康风险评估结果表明, Mn 对儿童和成年人非致癌风险 HQ 值分别为 1.58 和 0.679, 儿童风险值大于 1, 说明攀枝花市 PM<sub>2.5</sub> 中 Mn 对儿童存在非致癌风险, 对成人非致癌风险相对较低; 其余元素 HQ 值均小于 US EPA 规定的限值 1, 说明其余元素的非致癌风险值较低。对

比儿童和成人不同元素的风险值可得,儿童作为敏感人群,不同元素的非致癌风险值均是成人的2.3倍,因此儿童更应做好防护工作.  $PM_{2.5}$  中有毒重金属元素对老年人的非致癌风险值较低, HQ 值均小于1,但 Mn 元素 HQ 值高于其它元素, HQ 值超过0.1,对易感人群的老年群体,仍有可能产生健康影响<sup>[39]</sup>,并且攀枝花市旨在打造养老城市,在这方面更应引起重视.

表4 攀枝花市  $PM_{2.5}$  中9种重金属元素的健康风险评估结果

Table 4 Results of health risk assessment of heavy metal elements in  $PM_{2.5}$  of Panzhihua City

金属元素 (Elements)	ADD儿童 (ADD children)	ADD成人 (ADD adults)	LADD	RfD	SF	ICLR	HQ儿童 (HQ children)	HQ成人 (HQ adults)	HQ老年人 (HQ older)
Ni	$1.13 \times 10^{-5}$	$4.88 \times 10^{-6}$	$7.70 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$8.4 \times 10^{-1}$	$6.47 \times 10^{-6}$	$5.67 \times 10^{-4}$	$2.44 \times 10^{-4}$	$1.91 \times 10^{-4}$
Cr	$3.48 \times 10^{-6}$	$1.50 \times 10^{-6}$	$2.37 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^1$	$1.99 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-1}$	$5.24 \times 10^{-2}$	$4.10 \times 10^{-2}$
As	$4.67 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-6}$	$3.17 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^1$	$4.78 \times 10^{-5}$	$1.56 \times 10^{-2}$	$6.69 \times 10^{-3}$	$5.24 \times 10^{-3}$
Cd	$8.30 \times 10^{-7}$	$3.57 \times 10^{-7}$	$5.63 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-3}$	6.3	$3.55 \times 10^{-6}$	$8.30 \times 10^{-4}$	$3.57 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-4}$
Mn	$2.26 \times 10^{-5}$	$9.72 \times 10^{-6}$	$1.53 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$			1.58	$6.79 \times 10^{-1}$	$5.32 \times 10^{-1}$
Cu	$1.76 \times 10^{-5}$	$7.59 \times 10^{-6}$	$1.20 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-2}$			$4.41 \times 10^{-4}$	$1.90 \times 10^{-4}$	$1.49 \times 10^{-4}$
Zn	$9.61 \times 10^{-5}$	$4.13 \times 10^{-5}$	$6.52 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-1}$			$3.20 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$
V	$1.67 \times 10^{-5}$	$7.19 \times 10^{-6}$	$1.14 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-3}$			$2.39 \times 10^{-3}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$8.05 \times 10^{-4}$
Pb	$5.44 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-5}$	$3.69 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-3}$			$1.55 \times 10^{-2}$	$6.68 \times 10^{-3}$	$5.23 \times 10^{-3}$

致癌风险分析可得,4种元素 ICLR 值  $Cr > As > Ni > Cd$ ,其中 Cr 致癌健康风险值为  $1.99 \times 10^{-4}$ ,大于阈值范围,可见,攀枝花市  $PM_{2.5}$  中的 Cr 污染对人体健康致癌风险超出可接受水平,As、Ni、Cd 致癌风险在阈值范围  $10^{-6}—10^{-4}$  之内,表明这3种元素致癌风险处于可接受水平.与工业城市郑州市<sup>[40]</sup>(Cr  $5.6 \times 10^{-5}$ , As  $2.1 \times 10^{-4}$ , Ni  $8.7 \times 10^{-6}$ , Cd  $8.2 \times 10^{-5}$ )及旅游城市桂林<sup>[41]</sup>(Cr  $3.3 \times 10^{-7}$ , As  $1.9 \times 10^{-7}$ , Cd  $3.4 \times 10^{-8}$ )相比,除 Cr 外,攀枝花市其余重金属元素致癌风险低于郑州,高于桂林,说明攀枝花市仍应加大  $PM_{2.5}$  治理措施,降低重金属致癌风险.需要提出的是,本研究并未对  $PM_{2.5}$  中所有重金属元素进行测试,如易挥发元素 Hg,与人群的实际暴露组分存在差异,后续研究中会加以重视.

### 3 结论(Conclusion)

(1)2019年攀枝花市7月、10月  $\rho(PM_{2.5})$  均值为  $33.0 \mu g \cdot m^{-3}$ ,低于国家一级标准值( $35 \mu g \cdot m^{-3}$ ).金属元素日均浓度变化与  $PM_{2.5}$  变化趋势基本相同,在  $PM_{2.5}$  中占比为4%—12%.5个监测点位中四中小  $\rho(PM_{2.5})$  均值最高,为  $37.2 \mu g \cdot m^{-3}$ .

(2) $PM_{2.5}$  中 Fe、Al、Zn、Ti、Pb 质量浓度最高,占所测元素总浓度的94%,质量浓度分别为1259.8、288.0、130.6、129.2、82.4  $ng \cdot m^{-3}$ ,与常州、鞍山、苏州等国内其它矿业城市相比,Fe、Ti、V 质量浓度明显偏高,与攀枝花市本地地质特点有关.与成都市相比,其 Ni、Mn 质量浓度偏高,与市区错落分布的钢铁企业有关.

(3)因子分析结果表明,攀枝花市  $PM_{2.5}$  中重金属元素主要来源于矿山开采和土壤扬尘源、钢铁源、交通污染源和燃煤源.

(4)攀枝花市  $PM_{2.5}$  中9种有毒重金属通过呼吸途径的非致癌风险评估结果表明,Mn 对儿童的非致癌风险大于阈值,其余重金属的非致癌风险值较低,说明对人群健康无明显非致癌风险.4种致癌重金属风险指数次序为  $Cr > As > Ni > Cd$ ,Cr 健康风险值大于阈值范围,其余元素致癌风险均处于可接受范围.

### 参考文献 (References)

- [1] 王新,聂燕,陈红,等.兰州城区大气  $PM_{2.5}$  污染特征及来源解析[J].环境科学,2016,37(5):1619-1628.  
WANG X, NI Y, CHEN H, et al. Pollution characteristics and source apportionment of  $PM_{2.5}$  in Lanzhou City [J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1619-1628 (in Chinese).

- [ 2 ] 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 等. 厦门海沧区PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染评价及来源分析 [J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4061-4070.  
ZHAO L S, YU R L, XU L L, et al. Pollution assessment and source analysis of metals in PM<sub>2.5</sub> in Haicang District, Xiamen City, China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4061-4070(in Chinese).
- [ 3 ] 张志刚. 鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征 [J]. *中国环境监测*, 2009, 25(5): 103-106.  
ZHANG Z G. Anshan city ambient air particles in the distribution of heavy metals [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(5): 103-106(in Chinese).
- [ 4 ] HU D, JIANG J Y. PM<sub>2.5</sub> pollution and risk for lung cancer: A rising issue in China [J]. *Journal of Environmental Protection*, 2014(5): 731-738.
- [ 5 ] BELLINGER D C. Teratogen update: Lead and pregnancy [J]. *Birth defects research part A: Clinical and Molecular Teratology*, 2005, 73(6): 679-689.
- [ 6 ] GARZA A, VEGA R, SOTO E. Cellular mechanisms of lead neurotoxicity [J]. *Med Sci Monit*, 2006, 12(3): RA57-65.
- [ 7 ] GB/3095-2012 环境空气质量标准[S]. 2012.  
GB/3095-2012 Ambient air quality standards[S]. 2012(in Chinese).
- [ 8 ] FANGSHENG M, FEI W, BAOHUI Y, 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.
- [ 9 ] 贾岳清, 殷惠民, 周瑞, 等. 北京初冬季PM<sub>2.5</sub>中无机元素与二次水溶性离子浓度特征 [J]. *环境化学*, 2018, 37(12): 2767-2773.  
JIA Y Q, YIN H M, ZHOU R et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions and inorganic elements of PM<sub>2.5</sub> in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(12): 2767-2773(in Chinese).
- [ 10 ] XIAOFENG W, SHENGLAING H, SHUCHANG C, et al. Spatiotemporal characteristics and health risk assessment of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in Zhejiang province [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(4): 583-600.
- [ 11 ] JIBAO Z, FENGXIAO Z, CHUNLIANG C, 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): e0201414-1439.
- [ 12 ] 李慧, 张敬巧, 王涵, 等. 银川市冬季PM<sub>2.5</sub>重污染特征、来源与成因分析 [J]. *环境科学研究*, 2020, 33(2): 289-295.  
LI H, ZHANG J Q, WANG H, et al. Pollution characteristics and source analysis of PM<sub>2.5</sub> in Yinchuan city during winter [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(2): 289-295(in Chinese).
- [ 13 ] 胡玉, 胡启辉, 杜永, 等. 十堰市城区冬季PM<sub>2.5</sub>污染特征与来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2018, 31(6): 1029-1036.  
HU Y, HU Q H, DU Y, et al. Pollution characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in winter in Shiyan City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(6): 1029-1036(in Chinese).
- [ 14 ] 陆喜红, 任兰, 吴丽娟. 南京市大气PM<sub>2.5</sub>中重金属分布特征及化学形态分析 [J]. *环境监控与预警*, 2019, 11(1): 40-44.  
LU X Y, REN L, WU L J. Research on the distribution characteristics and chemical speciation of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in Nanjing [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2019, 11(1): 40-44(in Chinese).
- [ 15 ] 杨杰, 鲁荔, 杨金燕, 等. 攀枝花地区土壤及矿物中3种重金属形态及健康风险 [J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(1): 242-247.  
YANG J, LU L, YANG J Y, et al. Bioaccessibility of heavy metals in soils and minerals in Panzhihua City, Sichuan, Southwestern China [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(1): 242-247(in Chinese).
- [ 16 ] 刘睿, 黄艺, 王丽, 等. 西南典型矿业城市土壤及近地表大气尘中重金属污染特征及评价——以攀枝花市为例 [J]. *矿物岩石*, 2019, 39(3): 111-119.  
LIU R, HUANG Y, WANG L, et al. Characteristic and evaluation of heavy metal pollution in soil and near-surface atmospheric dust of typical mining city in southwest China—a case study for Panzhihua City [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2019, 39(3): 111-119(in Chinese).
- [ 17 ] 时圣店, 谢南. 攀枝花市PM<sub>2.5</sub>污染现状与防治对策研究 [J]. *环境与发展*, 2019, 31(9): 50-52.  
SHI S D, XIE N. Pollution status and prevention measures of PM<sub>2.5</sub> in Panzhihua [J]. *Environment and Development*, 2019, 31(9): 50-52(in Chinese).
- [ 18 ] 陈军辉. 四川省环境污染防治技术水平与绩效评估——大气污染防治卷(2018)[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2019.  
CHEN J H. Technology and performance evaluation of environmental pollution prevention and control in Sichuan—prevention and control of atmospheric pollution (2018)[M]. Chengdu: Sichuan Publishing House of Science Technology, 2019(in Chinese).
- [ 19 ] DB11/T 656-2009. 场地环境评价导则[S]. 2009.  
DB11/T 656-2009. Environmental site assessment guideline[S]. 2009(in Chinese).
- [ 20 ] EPA/1989. Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual. (Part F, supplement guidance for inhalation risk assessment) final[S]. 1989.
- [ 21 ] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.  
Ministry of environmental protection. Exposure factors handbook of Chinese population[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [ 22 ] 石江伟. 西安市公交站点颗粒物暴露浓度时空分析与健康风险评估[D]. 西安, 长安大学, 2019.  
SHI J W. Spatio-temporal analysis and health risk assessment of particle exposure concentration at a bus stop in Xi'an[D]. Xi'an, Chang'an University, 2019(in Chinese).



- [23] 张晓茹, 孔少飞, 银燕, 等. 亚青会期间南京大气PM<sub>2.5</sub>中重金属来源及风险 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 1-11.  
ZHANG X R, KONG S F, YING Y, et al. Sources and risk assessment of heavy metals in ambient PM<sub>2.5</sub> during Youth Asian Game period in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1): 1-11 (in Chinese).
- [24] 郑灿利, 范雪璐, 董娴, 等. 郑灿利, 范雪璐, 董娴, 仇广乐, 陈卓. 贵阳市秋冬季PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征、来源解析及健康风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 1376-1383.  
ZHENG C L, FAN X L, DONG X, et al. Characteristics, sources and health risk assessment of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> collected between autumn and winter of Guiyang city [J]. *Research of Environmental Sciences.*, 2020, 33(6): 1376-1383 (in Chinese).
- [25] 唐荣莉, 马克明, 张育新, 等. 北京城市道路灰尘重金属污染的健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(8): 2006-2015.  
TANG R L, MA K M, ZAHGN Y X, et al. Health risk assessment of heavy metals of street dust in Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(8): 2006-2015 (in Chinese).
- [26] 李友平, 刘慧芳, 周洪, 等. 成都市PM<sub>2.5</sub>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 Y P, LIU H F, ZHOU H, et al. Contamination characteristics and health risk assessment of toxic heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7): 2225-2232 (in Chinese).
- [27] 方文稳, 张丽, 叶生霞, 等. 安庆市降尘重金属的污染评价与健康风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(12): 3795-3803.  
FANG W W, ZHANG L, YE S X, et al. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Anqing [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(12): 3795-3803 (in Chinese).
- [28] GAO J, WANG K, WANG Y, et al. Temporal-spatial characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> as well as its associated chemical species in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 233: 714.
- [29] GUANGHUI G, MEI L, TONGBIN C, et al. Effect of road traffic on heavy metals in road dusts and roadside soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(10): 1937-1945.
- [30] 丁铭, 邹强, 李旭文. 苏州市区PM<sub>2.5</sub>中元素污染特征 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(1): 32-35.  
DING M, ZHOU Q, LI X W. Characteristics of elements pollution in PM<sub>2.5</sub> in Suzhou City [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2016, 28(1): 32-35 (in Chinese).
- [31] 王士宝, 姬亚芹, 张伟, 等. 鞍山市冬季大气PM<sub>2.5</sub>中元素污染特征与来源解析 [J]. *环境与可持续发展*, 2017, 42(2): 160-164.  
WANG S B, JI Y Q, ZHANG W, et al. Pollution characteristics and sources of elements in PM<sub>2.5</sub> during winter in Anshan city [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2017, 42(2): 160-164 (in Chinese).
- [32] 王强, 戴玄吏, 巢文军, 等. 常州市春季大气PM<sub>2.5</sub>中金属元素的分析及污染特征 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 323-330.  
WANG Q, DAI X L, CHAO W J, et al. Analysis and pollution characteristics of metal elements in PM<sub>2.5</sub> in Changzhou during spring [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 323-330 (in Chinese).
- [33] 孟琛琛, 王丽涛, 苏捷, 等. 邯郸市PM<sub>2.5</sub>化学组成特征及来源解析 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(2): 57-64.  
MENG C C, WANG L T, SU J, et al. Chemical compositions and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Handan City, Hebei province [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(2): 57-64 (in Chinese).
- [34] 杨怀金, 杨德容, 叶芝祥, 等. 成都西南郊区春季PM<sub>2.5</sub>中元素特征及重金属潜在生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4490-4503.  
YANG H J, YANG D R, YE Z X, et al. Characteristics of elements and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> at the southwest suburb of Chengdu in spring [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(12): 4490-4503 (in Chinese).
- [35] 蒋实, 张成江, 徐争启. 攀枝花市大气降尘的地球化学特征 [J]. *物探化探计算技术*, 2010, 32(1): 84-89.  
JIANG S, ZHANG C J, XU Z Q. Geochemical characteristics of atmospheric dust Panzhihua [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2010, 32(1): 84-89 (in Chinese).
- [36] TAIWO A M, HARRISON R M, SHI Z. A review of receptor modeling of industrially emitted particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 97: 109-120.
- [37] 焦姣, 姬亚芹, 白志鹏, 等. 重庆市颗粒物中元素分布特征及来源分析 [J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(3): 60-66.  
JIAO J, JI Y Q, BAI Z P, et al. Element distribution characteristics and source apportionment of atmospheric particles in Chongqing [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(3): 60-66 (in Chinese).
- [38] ZHANG N, CAO J, XU H, et al. Elemental compositions of PM<sub>2.5</sub> and TSP in Lijiang, southeastern edge of Tibetan Plateau during pre-monsoon period [J]. *Particuology*, 2013, 11(1): 63-69.
- [39] 王钊, 韩斌, 倪天茹, 等. 天津市某社区老年人PM<sub>2.5</sub>暴露痕量元素健康风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2013, 26(8): 913-918.  
WANG Z, HANG B, NI T R, et al. Health risk assessment of trace elements of PM<sub>2.5</sub> exposure for the elderly subpopulation in Tianjin, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(8): 913-918 (in Chinese).
- [40] 何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 等. 郑州市某生活区大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及生态、健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 4774-4782.  
HE R D, ZHANG Y S, CHEN Y Y, et al. Heavy metal pollution characteristics and ecological and health risk assessment of atmospheric PM<sub>2.5</sub> in a living area of Zhengzhou city [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 4774-4782 (in Chinese).
- [41] 莫招育, 杜娟, 刘慧琳, 等. 桂林市冬季大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染物健康风险评估 [J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(4): 23-27.  
MO Z Y, DU J, LIU H L, et al. Health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM<sub>2.5</sub> during winter in Guilin [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2019, 31(4): 23-27 (in Chinese).