

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022061304

雷森, 马嘉晖, 杨璐平, 等. 不同空气质量下河南主要城市冬季 PM_{2.5} 中重金属污染特征、来源解析及健康风险评估[J]. 环境化学, 2024, 43(1): 275-286.

LEI Miao, MA Jiahui, YANG Luping, et al. Pollution characterization, source identification and health risk assessment of PM_{2.5}-bound metals in main cities of Henan province in winter under different air quality levels[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (1): 275-286.

不同空气质量下河南主要城市冬季 PM_{2.5} 中重金属污染特征、来源解析及健康风险评估*

雷森¹ 马嘉晖¹ 杨璐平¹ 翟凯璐¹ 李甜宁¹ 许可可¹
陈纯² 郭丽² 刘丹² 闫旭^{1**}

(1. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡, 453007;
2. 河南省生态环境监测中心, 郑州, 450046)

摘要 为研究不同大气污染水平条件下河南区域 PM_{2.5} 及其载带金属的浓度特征、来源和健康风险, 于2020年12月在河南7个主要城市(郑州市、洛阳市、信阳市、安阳市、新乡市、商丘市、许昌市)采集 PM_{2.5} 样品, 测定并分析了元素 Cu、Zn、Pb、Se、Mn、Fe、As、Mo、Ni、Cd、Al。结果表明, PM_{2.5} 中的重金属浓度峰值集中在轻度和中度污染空气质量条件, 平均浓度顺序 Zn>Fe>Al>Mn>Pb>Cu>As>Se>Mo>Cd>Ni。Zn 和 Fe 平均质量浓度分别为 118.92 ng·m⁻³ 和 52.88 ng·m⁻³, 两者之和占重金属总浓度的 65.88%。重金属富集因子变化趋势与浓度变化趋势相同, Cd 元素的富集因子最高 (>10), 表明主要受人为活动影响。重金属元素的主要污染源为燃烧源和交通源。健康风险评估显示, 所有空气质量条件下均为成年男性的致癌风险最大, 儿童的非致癌风险最大。空气质量条件为优时, Mo 对暴露于环境中 1 h 的成年男性和成年女性具有潜在致癌风险。

关键词 大气污染, 空气质量, 重金属, 来源解析, 人体健康风险。

Pollution characterization, source identification and health risk assessment of PM_{2.5}-bound metals in main cities of Henan province in winter under different air quality levels

LEI Miao¹ MA Jiahui¹ YANG Luping¹ ZHAI Kailu¹ LI Tianning¹ XU Keke¹
CHEN Chun² GUO Li² LIU Dan² YAN Xu^{1**}

(1. School of Environment, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang, 453007, China;
2. Ecological Environment Monitoring Center of Henan Province, Zhengzhou, 450046, China)

Abstract In order to study the concentration characteristics, source and risk assessment of PM_{2.5} and its carrying metals under different air pollution levels, PM_{2.5} samples were collected from 7 major cities of Henan province (Zhengzhou, Luoyang, Xinyang, Anyang, Xinxiang, Shangqiu, Xuchang) in December 2020. The elements of Cu, Zn, Pb, Se, Mn, Fe, As, Mo, Ni, Cd, Al in the

2022年6月13日收稿(Received: June 13, 2022).

* 河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2020GGJS066)和河南省高校重点科研项目(21A610007)资助。

Supported by Key Young Teachers Training Program of Henan Province (2020GGJS066) and Key Scientific Research Project of Henan Universities (21A610007).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: yanxu@htu.cn

samples were determined and analyzed. The results showed that the peak concentrations of heavy metals in PM_{2.5} were principally appeared under middle and moderate polluted air quality conditions. The average of mean mass concentration of metals was Zn>Fe>Al>Mn>Pb>Cu>As>Se>Mo>Cd>Ni. The average concentrations of Zn and Fe were 118.92 ng·m⁻³ and 52.88 ng·m⁻³ respectively, accounting for 65.88% of the total concentration of heavy metals. The variation trend of enrichment factors was identical with that of heavy metals concentrations. The enrichment factor value of Cd was the highest (>10), indicating Cd was primarily affected by human activities. The main sources of heavy metal elements were combustion sources and traffic sources, respectively. According to the health risk assessment, under all air quality conditions, adult males had the highest risk of cancer, while children had the highest risk of non-cancer. Under good air quality level, Mo had potential carcinogenic risk for adult male and female when exposing to the environment for 1 h.

Keywords air pollution, air quality, heavy metals, source apportionment, human health risks.

PM_{2.5}是我国大气环境的主要污染物之一,不仅能降低道路能见度,还能够直接影响人体健康,近年来受到广泛关注^[1]. PM_{2.5}具有较强的承载能力,能够吸附细菌、重金属、有机物质、酸性氧化物等有毒实体^[2],尤其是吸附的重金属能够在大气中停留达3—5 d^[3]. PM_{2.5}载带金属可能引发哮喘、心血管损伤等一系列疾病^[4],由于重金属具有难降解性、生物富集效应、强隐蔽性^[5]等特点,导致其对人体具有较强威胁,因此近年来环境中重金属的时空表征、来源解析、健康风险等逐渐成为研究热点. Zhao等^[6]对运城市秋冬季PM_{2.5}中重金属元素进行分析,结果表明随着污染程度加深,重金属元素浓度呈上升趋势;陆平等^[7]发现临沂市PM_{2.5}载带金属浓度水平在冬春季最高,春秋最低,重金属主要来源是燃煤、炼铜混合源;毒理学研究显示,与PM_{2.5}结合的金属可以聚集在次级脱靶组织(肝、心和脑),若接触或超负荷吸入PM_{2.5}中的重金属会发生功能障碍甚至癌变^[8]. 然而现有研究大都集中于某些大中城市的迁移、溯源和暴露机制等,对于大区域PM_{2.5}载带金属研究较少.

空气质量指数(air quality index, AQI)是一种定量描述空气质量状况的无量纲指数^[9],作为一个综合性指标,包括了颗粒物和SO₂等气态污染物,能够一定程度上反映了区域空气质量现状^[10]. 目前, AQI是政府和监测机构向公众表述大气污染程度和健康威胁最常用的方式之一,但不同空气质量条件下大气颗粒物中重金属的污染特征和风险评估还缺乏相应研究.

河南省毗邻河北省、山西省,是中国第一人口大省,也是我国的重要交通枢纽省份,其中郑州、安阳、新乡作为京津冀周边“2+26”城市,是大气污染的重点监测对象. 近年来,由于河南省电力、煤炭、采矿、制造等行业的快速发展,进一步加剧了大气重金属污染^[11]. 本研究在2020年12月期间,监测了不同空气质量条件下河南省7个主要城市的PM_{2.5}及其载带重金属浓度,通过富集因子、潜在贡献源、主成分分析和健康风险评估等方法,揭示了空气质量对PM_{2.5}及其载带重金属的浓度特征和健康风险的影响规律,分析了大气重金属污染的主要来源,以期为河南区域大气污染防治政策的制定提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集与试验分析

本研究采样点布设在河南7个主要城市市区:郑州市(113.81°E, 34.78°N)、洛阳市(112.43°E, 34.71°N)、信阳市(114.04°E, 32.15°N)、安阳市(114.41°E, 36.10°N)、新乡市(113.91°E, 35.33°N)、商丘市(115.68°E, 34.43°N)和许昌市(113.79°N, 34.06°N)(图1),采样时间为2020年12月,采集对象为PM_{2.5}样本,采样点距离地面约20 m,每日连续采样时间为23.5 h,每个采样点采集6个样品,共计42个样品. 7个采样点四周均为学校、街道、居民生活等混合区,属于二类环境空气质量功能区,周围1 km内无工业园. 本研究依据环境空气质量指数(AQI)技术要求(试行)(HJ633—2012)划分空气质量污染等级^[9]. 采样期间的气象资料来自真气网(<https://www.zq12369.com/>)和河南省空气质量预报发布系统.

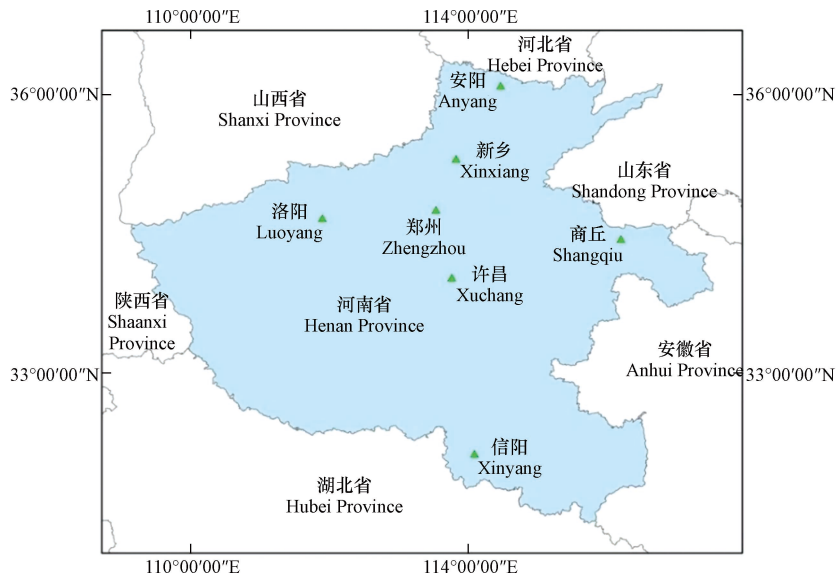


图 1 采样点位空间分布图

Fig.1 Spatial distribution of sampling sites

本研究采用中流量采样器 (TH-150, 流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$), 选用石英纤维滤膜 (90 mm, WhatmanTM), 于马弗炉中 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧 8 h, 消除滤膜中有机物质^[12]. 采集样品置于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下, 保存至样品分析. 采样滤膜皆为同一批样本, 采集后的样本使用锡箔纸包裹. 在超净工作台中, 各取 1/2 采集的石英滤膜样品, 分别转移至含 50 mL 超纯水的无菌离心管中. $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 在低速离心机中离心 3 h, 然后超声水浴 10 min 后, 使用 $0.22 \mu\text{m}$ 的聚醚砜滤膜过滤上清液, 滤液冷藏保存, 用于后续重金属分析. 采集的样品经预处理后, 利用电感耦合等离子体质谱仪 (iCAPTM RQ ICP-MS) 定量分析元素 Cu、Zn、Pb、Se、Mn、Fe、As、Mo、Ni、Cd、Al 的含量. 样品分析过程使用混合标准溶液, 标准曲线需达到 0.999 及以上. 样品测定前, 准备空白试剂 (超纯水) 冲洗系统降低信号, 待稳定后进行样本测定. 采样滤膜皆为同一批样本, 设置膜空白、平行样本各 2 个进行质量控制. 平行样本相对标准偏差在 20% 以内. 使用土壤成分标准物质 GBW-07402、GBW-07408, 取等份样本, 元素回收率在 80%—120%. 样本分析过程采取严格质控措施^[13-14].

1.2 富集因子分析法

富集因子法用来描述颗粒物中重金属元素的富集程度等级, 判断元素的贡献来源 (自然源、混合源或人为源)^[15], 计算公式为:

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

式中, C_i 表示元素 i 的质量浓度, 本研究选择 Al 为归一化的参比元素, 因为 Al 在环境中分布均匀, 变异系数低, 性质稳定^[16]. 当 $EF < 1$ 时, 表示元素基本无富集, 主要来源为自然源; 当 $1 < EF \leq 10$ 时, 表示元素轻度富集, 主要来源为混合源; 当 $EF > 10$ 时, 富集程度等级随 EF 数值增大而加大, 表明主要来源为人为源^[17]. 各元素土壤背景值选用河南省土壤背景数值^[18].

1.3 潜在源区贡献因子模型法 (PSCF 法)

本研究基于 MeteoInfo 软件中的 TrajStat 插件进行 PSCF 模型分析, 识别大气污染物贡献源区的空间方位. 计算气团轨迹需要的气象数据来自美国国家气象局国家环境预测中心 (NCEP) 提供的 GDAS 数据, 本文以 0:00 为起始时间, 模拟逐日 24 h 的气团轨迹, 起始高度为 500 m, 轨迹向后推迟时间为 24 h, 模拟时段为 2020 年 12 月 1 日—31 日. PSCF 模型通过分析观测站点某要素超过设定阈值的气团轨迹, 创建分辨率网格 (本文设置为 $1^\circ \times 1^\circ$), 并覆盖研究区域, 辨认不同污染水平可能的贡献源区^[19]. PSCF 用公式定义为:

$$PSCF_{ij} = m_{ij} / n_{ij} \quad (2)$$

其中, $PSCF_{ij}$ 表示第 (i, j) 网格单元中超过设定阈值轨迹端点数 (m_{ij}) 与该网格轨迹端点总数 (n_{ij}) 的比值.

本文阈值以 24 h 均值 $PM_{2.5}$ 浓度 ($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 为污染标准. 为减少条件概率函数产生的不确定性^[20-21], 本研究引入权重因子(公式中 n_{ave} 代表网格单元中轨迹的平均端点数):

$$W_{(ij)} = \begin{cases} 1.00, & 3n_{\text{ave}} < n_{ij} \\ 0.70, & 1.5n_{\text{ave}} < n_{ij} \leq 3n_{\text{ave}} \\ 0.42, & n_{\text{ave}} < n_{ij} \leq 1.5n_{\text{ave}} \\ 0.17, & n_{ij} \leq n_{\text{ave}} \end{cases} \quad (3)$$

1.4 主成分分析

通过“降维”的原理从多个变量中筛选出具有代表性的主要因子, 因子能够最大程度解释所有变量代表的信息. 本研究利用 SPSS26 进行主成分分析, 基于方差计算, 降维提取特征值 > 1 的 3 种主成分(本研究 KOM 检验 > 0.6, 巴特利特球形度检验 Sig < 0.05, 皆符合检验标准).

1.5 重金属健康风险评估法

本研究依据 USEPA 的人群暴露风险评估模型, 计算 $PM_{2.5}$ 载体重金属元素经由呼吸途径的摄取剂量(健康评估暴露参数^[22] 如表 1 所示), 评估 1 h 不同人群暴露于重金属元素中产生的健康风险. 参照综合风险信息数据库(IRIS), Cu、Zn、Pb、Se、Mn、Fe 具有非致癌效应, As、Mo、Ni、Cd 具有致癌效应. 非致癌物暴露剂量(ADD_{inh})和致癌物暴露剂量(LADD_{inh}), 计算公式如下^[23]:

$$LADD_{\text{inh}} = ADD_{\text{inh}} = M \times IR \times ED_{\text{inh}} / (BW \times AT) \quad (4)$$

重金属的非致癌风险(HQ_i)和致癌风险(CR_i)的计算公式分别为:

$$HQ_i = ADD_{\text{inh}} / RfD_i \quad (5)$$

$$CR_i = LADD_{\text{inh}} \times SF \quad (6)$$

其中, HQ_i 为某金属元素 *i* 的非致癌风险; CR_i 为某金属元素 *i* 的终身增量致癌风险^[24-25]; RfD_i 为某金属元素通过呼吸途径的参考剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; SF 为斜率因子^[5], $(\text{kg}\cdot\text{d})\cdot\text{mg}^{-1}$; 当 HQ_i > 1 时, 金属 *i* 可能产生非致癌风险; 当 HQ_i ≤ 1 时, 该类金属可以忽略其非致癌风险^[26]; 当 CR_i 介于 10⁻⁶—10⁻⁴ 之间, 某金属 *i* 可能存在致癌风险; 当 CR_i > 10⁻⁴ 时, 某金属 *i* 具备较大致癌风险; 当 CR_i < 10⁻⁶, 某金属 *i* 可视为无致癌风险^[27]; 重金属毒理学参数^[28-30] 如表 2 所示.

表 1 呼吸途径的健康暴露参数

Table 1 Health exposure parameters for respiratory pathways

人群 Group	呼吸速率/(m ³ ·d ⁻¹) IR	体重/kg BW	实际暴露时间/d ED _{inh}	致癌物平均暴露时间/d AT	非致癌物平均暴露时间/d AT	重金属浓度/ (mg·m ⁻³)
男性	15.2	70	30×365×1/24	70×365	30×365	—
女性	11.3	60	30×365×1/24	70×365	30×365	—
儿童	8.7	36	18×365×1/24	70×365	18×365	—

表 2 重金属毒理学参数

Table 2 Toxicological parameters of heavy metals

重金属 Heavy metal	RfD _i / (mg·(kg·d) ⁻¹)	SF / ((kg·d)·mg ⁻¹)
Cu	2×10 ⁻³	—
Zn	3.01×10 ⁻¹	—
Pb	4.3×10 ⁻⁴	—
Mn	1.43×10 ⁻⁵	—
Fe	8×10 ⁻¹	—
As	—	20.7
Mo	—	4.95×10 ⁻³
Ni	—	1.19
Cd	—	8.40

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 及其载带金属的浓度特征分析

采样期间空气质量以良至轻度污染为主,无极端污染事件发生.采样期间 PM_{2.5} 质量浓度范围在 20.52—179.08 μg·m⁻³,平均值为(89.69±36.14) μg·m⁻³,高于 2020 年河南省冬季 PM_{2.5} 管控目标平均值 68 μg·m⁻³,但相比 2018 年河南省 PM_{2.5} 年均浓度 103 μg·m⁻³ 明显下降.

大气颗粒物中的重金属浓度普遍随空气质量恶化逐渐升高(表 3),除 Mo 以外,峰值都出现在轻度污染和中度污染.在轻度污染和中度污染条件下,气象条件稳定,大气流动滞缓,大气在各个方向的扩散被抑制,污染物易堆积,易被 PM_{2.5} 吸附^[31],这是造成重金属浓度高于优良天气的主要原因.本研究中,重金属浓度大小为: Zn>Fe>Al>Mn>Pb>Cu>As>Se>Mo>Cd>Ni. Zn 和 Fe 是大气颗粒物中的主要重金属元素,平均浓度分别为(118.92±80.69) ng·m⁻³ 和(52.88±29.52) ng·m⁻³,两者之和占重金属总浓度的 65.88%. As、Mo、Cd、Ni 作为致癌金属,浓度均较低.整体上,采样期间的大气颗粒物重金属浓度较前几年有所下降.本研究中郑州市大气颗粒物中 Zn 平均质量浓度为 66.52 ng·m⁻³,是其 2018 年冬季浓度均值的 23%;新乡市 Zn 平均质量浓度为 190.05 ng·m⁻³,比其 2019 年冬季^[32]浓度均值(205.11 ng·m⁻³)下降了 7.3%.与 2018 年郑州市冬季^[33]的 Mn(79.9 ng·m⁻³)、Pb(136.6 ng·m⁻³)、Ni(14.5 ng·m⁻³),以及 2019 年新乡市冬季^[32]的 Cd(5.87 ng·m⁻³)、Se(8.06 ng·m⁻³)相比,本研究的采样结果均有不同程度降低.说明河南地区采取加快落后产能淘汰、严禁散煤复烧、超低排放改造等措施,对降低大气 PM_{2.5} 等污染物初见成效,但随着污染控制边际递减效应的出现,则需要制备更精准的治污方案.

表 3 不同污染水平重金属质量浓度特征

Table 3 Characteristics of heavy metal concentration at different pollution levels

项目 Project	优 Excellent		良 Good		轻度污染 Mild Contamination		中度污染 Moderately Polluted	
	均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD	范围 Range
	PM _{2.5} *	27.78±8.50	20.52—37.48	69.29±14.39	54.48—84.56	113.90±18.29	100.76—131.44	169.45±7.77
Cu	5.18±2.93	2.42—11.00	6.10±2.73	2.87—16.50	9.59±4.71	4.20—20.19	8.40±2.66	4.96—11.43
Zn	81.14±68.13	27.16—225.86	69.71±52.48	15.58—177.70	86.60±44.51	42.83—200.15	103.00±31.05	59.14—126.66
Pb	3.66±1.78	1.22—6.70	6.23±4.04	nd—14.37	6.13±3.89	0.95—13.25	13.06±5.85	5.75—13.37
Cd	0.27±0.20	nd—0.51	0.39±0.37	nd—1.50	0.78±0.6	0.03—2.02	0.67±0.45	0.09—0.74
Mn	8.19±4.77	3.29—18.06	10.64±4.22	3.42—18.75	16.16±5.54	7.67—25.75	15.86±7.83	6.72—25.85
Fe	21.82±12.58	7.43—47.54	30.22±12.24	10.00—59.04	42.53±15.34	25.36—77.75	74.96±34.09	34.61—117.97
As	1.20±1.09	0.28—3.41	2.68±1.42	0.93—7.46	5.23±3.02	1.16—12.14	2.87±0.71	1.88—3.43
Mo	1.62±2.17	nd—5.92	1.41±1.72	0.03—6.70	0.87±0.25	0.40—1.25	0.68±0.14	0.50—0.84
Ni	0.31±0.11	0.20—0.52	0.32±0.16	0.16—0.97	0.45±0.15	0.33—0.86	0.49±0.14	0.36—0.69
Al	14.66±10.34	3.09—34.43	25.72±15.74	5.53—60.87	24.06±11.12	11.85±43.98	67.26±39.62	52.38—121.49

nd代表未检出; *表示浓度单位为 μg·m⁻³,其他元素的浓度单位为 ng·m⁻³.

nd indicates no detection; * indicates that the concentration unit is μg·m⁻³, and the concentration unit of other elements is ng·m⁻³.

2.2 PM_{2.5} 及重金属相关性分析

基于皮尔逊统计法,对 PM_{2.5} 及其载带金属进行了相关性分析,结果如图 2 所示(图 a、b、c、d 依次为优、良、轻度污染、中度污染条件).PM_{2.5} 与 Se 均呈显著正相关($P \leq 0.001$).在大气轻度污染条件下,PM_{2.5} 与 Se 的相关系数最高,值为 0.67,这可能是因为 Se 是燃煤的指示元素^[34-35],冬季采暖期由于燃煤使大气中 Se 质量浓度升高,并参与形成颗粒物的前体物.不同空气质量条件下,Mn、As 彼此皆呈现显著相关性,相关系数在 0.16—0.85 之间.这两种元素均与燃煤、生物质燃烧有关^[36],因此推断两者具有同源性.

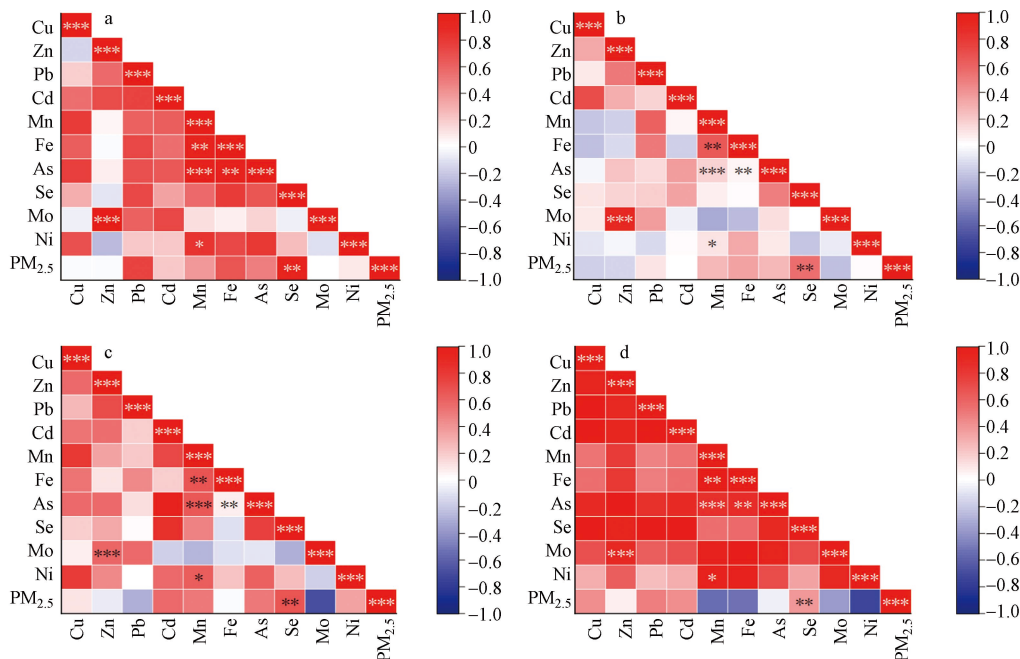


图2 $PM_{2.5}$ 和重金属相关性分析矩阵(a、b、c、d依次为优、良、轻度污染、中度污染条件)

(* $P \leq 0.05$ ** $P \leq 0.01$ *** $P \leq 0.001$)

Fig.2 Correlation analysis matrix of $PM_{2.5}$ and heavy metals

2.3 富集因子分析

重金属元素常存在金属矿石、化石燃料等原始材料中,经人为活动(燃料、焚烧、工业加工)释放到大气,参与跨区域的循环和沉降,通过富集因子分析可以了解污染物受人为因素的影响程度^[37].本研究中,10种重金属元素的富集因子表现为(图3):轻度污染-中度污染>优-良,这与重金属浓度变化趋势相似.根据EF富集程度分类,不同空气质量条件下Cd的富集因子均大于10,在轻度污染条件下富集程度最大,富集因子均值达38.64,这表明大气环境中的Cd元素主要由人为活动产生.在大气轻度污染条件下,Cd元素富集能力最强,这可能与华北地区存在的大量工业和燃煤企业有关.重金属Ni、Pb的富集因子均小于1,表明主要来自自然源;重金属As、Cu、Zn富集因子在1—10之间,属于轻度富集水平,说明是受人类活动和地壳、扬尘等自然条件综合作用的结果.

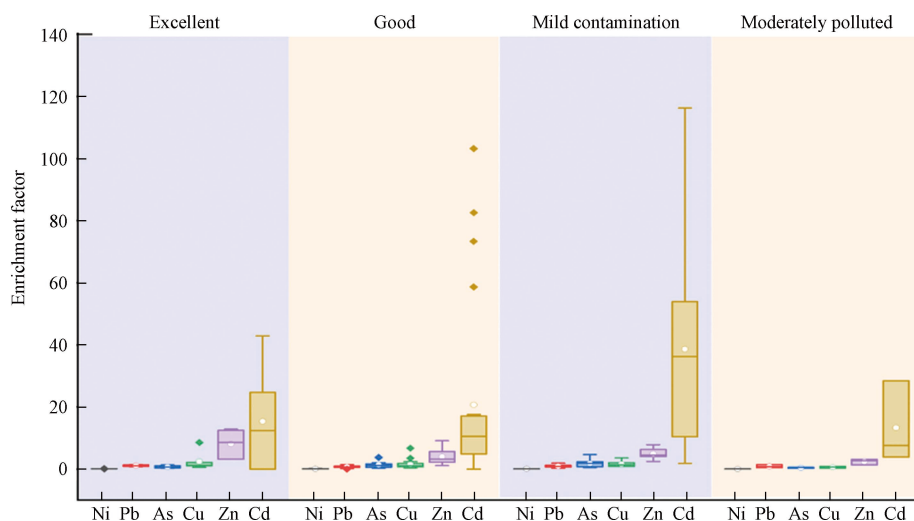


图3 4种污染水平重金属元素富集因子

Fig.3 Enrichment factors of heavy metal elements at four pollution levels

2.4 潜在源贡献分析

如图4,潜在源贡献因子值越大,表示采样点更趋于受到红色区域气团轨迹的影响.采样点重度污

污染源区(WPSCF>0.8)皆以受体点为中心向周边区域延伸,分布集中,基本无零星高值区.研究显示,气团进行近距离传输时,速度快并能够携带大量颗粒物和气态污染物,因此高值区分布较为紧密^[38].

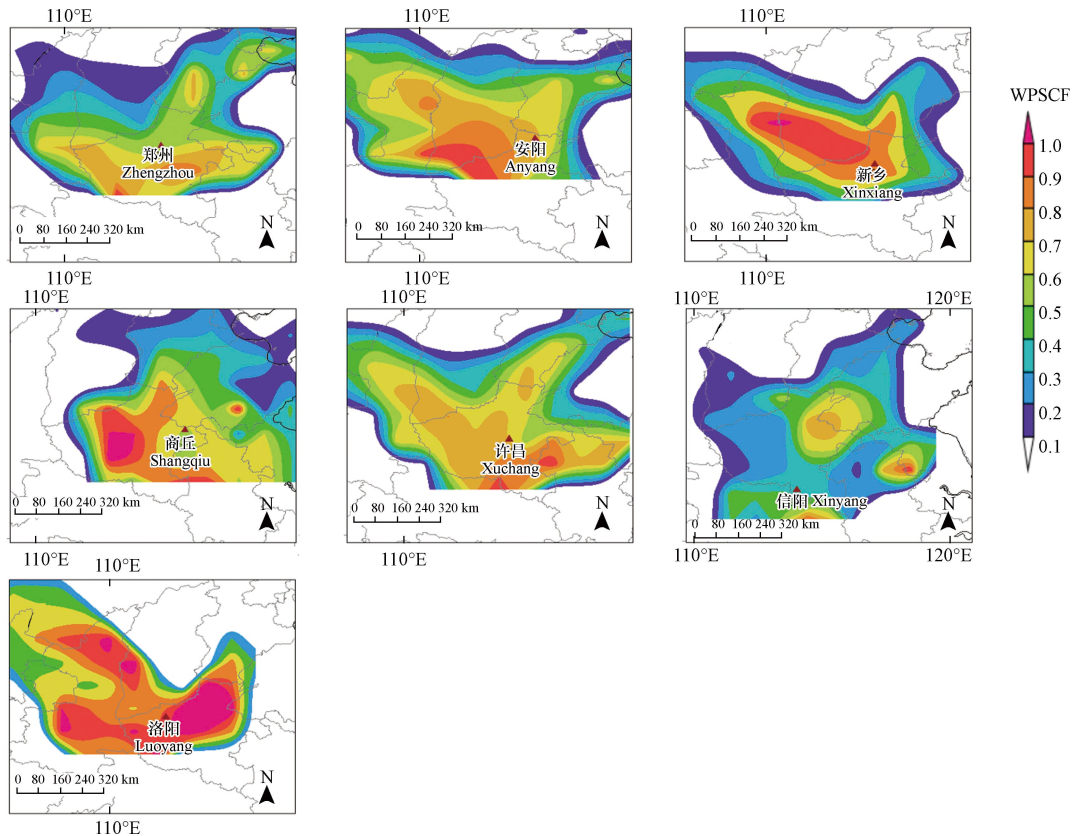


图4 不同地区 PM_{2.5} 潜在来源解析

Fig.4 Analysis of PM_{2.5} potential sources in different regions

郑州地理位置偏北,作为京津冀周边“2+26”城市之一,其高值潜在源区呈现“倒三角”型,细颗粒物可能吸附重金属进行河南省内部之间的迁移,进行短距离输送.安阳和新乡属于河南北部城市,也属于京津冀周边“2+26”城市,高污染带在豫陕晋交界附近,同时也出现在河北省南部区域,并且中度污染网格也以重度污染贡献带为中心在京津冀传输通道扩散.有研究显示,这几处高值区域皆为以煤烟型为特征的城市,存在大量工业锅炉和黑色金属冶炼产业,是污染频发地区,会传送“污染性”气团,进一步加重当地的污染^[39].

洛阳作为汾渭平原重点管理区域,强潜在源区贡献带呈现条状分布,运行轨迹较长,沿西北至东南走向,区域覆盖宁夏陕西交界、陕西中部、山西省运城附近区域,低潜在源区最远至内蒙古,表明气团夹带污染物大概率沿汾渭平原盆地向河南地区扩散.河南地势西高东低,属于温带季风气候,冬季气流自陆地至海洋,因此相较于河南东部城市,高值潜在源区分布更狭长,这与 Liu 等^[40]对山西地区气团输送原因相似.

商丘强潜在源区覆盖区域基本在当地,部分存在于安徽省,携带重金属的颗粒物可能由安徽省宿州区域途径中高污染区到达商丘,跨区运输相互影响.信阳作为豫鄂皖三省交界处,地理位置偏南,当地和周边重工业基地、煤炭企业较少,因此整体强污染源区贡献不明显.许昌作为河南中部城市,高值区集中于河南地区,以河南地区内部的气流交换为主,但整体潜在源区分布较长,延长至内蒙古南部,属于气流的远距离传输.由于内蒙古戈壁沙漠的远距离输送,采样点可能受到沙尘的影响.

2.5 主成分分析解析重金属来源

通过对空气质量等级为优、良、轻度污染、中度污染的样本数据进行主成分分析,提取的主成分分别可以解释总变量的 83.98%、50.42%、69.69%、80.07%. As、Mn 为燃煤产生的主要标识元素^[41-43],两者呈现显著的相关性,表现高度同源性(表4).因此认定在空气质量等级为优时,主成分1为燃烧贡献源. Zn 主要源于机动车尾气^[44],也与车辆零件损耗有关. Mo 矿在河南分布广泛, Mo 主要应用于合金

冶炼、钼-钴-镍炼油催化剂、耐热和防腐的结构钢. 因此认定在空气质量等级为良时, 主成分 1 为交通源, 主成分 2 为工业源; 空气质量等级为中度污染时, 主要贡献源为交通源. Cd 作为主要载荷成分, 富集因子值大于 10, 与人类活动紧密相关, 主要由燃煤过程产生, 认定大气轻度污染条件下, 主要贡献源为燃烧源. 采样时间处于冬季供暖高峰期, 大气可能发生逆温现象, 且冬季风速较低, 污染物不易扩散. 采样区域位于居民生活区, 交通高峰期可能由于交通工具怠速导致机动车尾气释放到大气. 因此, 4 种空气质量等级下, 重金属元素主要污染源解析为燃烧源和交通源.

表 4 重金属元素主成分解析

Table 4 Principal component analysis of heavy metal elements

项目 Project	优 Excellent		良 Good		轻度污染 Mild contamination		中度污染 Moderately polluted	
	方差百分比/% Percentage of variance	主载荷元素 Main load element	方差百分比/% Percentage of variance	主载荷元素 Main load element	方差百分比/% Percentage of variance	主载荷元素 Main load element	方差百分比/% Percentage of variance	主载荷元素 Main load element
主成分1	56.15	As、Mn	27.04	Zn	47.78	Cd	80.07	Zn
主成分2	27.83	Zn	23.38	Mn	21.91	Mo	—	—
累积百分比	83.98	—	50.42	—	69.69	—	80.07	—
主要来源	燃烧源		交通源		燃烧源		交通源	

2.6 健康风险评估

本研究计算了不同空气质量下, 不同人群重金属元素环境暴露 1 h 时的致癌和非致癌健康风险, 显示人体对重金属暴露的敏感性. 表 5 和表 6 结果显示, 同一种重金属元素, 致癌风险成年男性 > 成年女性 > 儿童; 非致癌风险儿童 > 成年男性 > 成年女性, 由于儿童和成人重量差异、呼吸速率不同等, 导致儿童对环境污染反应更敏感. 对于不同重金属元素, Mo 致癌风险值最高, Ni 致癌风险值最低; Mn 非致癌风险值最高, Fe 非致癌风险值最低. 其中 6 种非致癌金属对所有人群 1 h 的 HQ 值均小于 1, 不具备非致癌风险, 但是要警惕金属的累积效应以及特定人群长时间暴露外部环境所产生的联合毒性. 空气质量条件为优时, Mo 对成年男性、成年女性的 1 h 致癌风险值皆大于 10^{-6} , 具有潜在致癌风险, 其余金属元素对人体的致癌风险可以忽略不计. 非致癌和致癌暴露风险较高的元素 Mn、Mo, 大多来自燃烧源、工业源, 要进一步加强对这些源头的控制.

表 5 不同污染条件重金属对不同人群的致癌风险值

Table 5 Carcinogenic risk values of heavy metals under different pollution conditions for different populations

污染情况 Contamination condition	重金属 Heavy metal	人群 Population		
		成年男性($\times 10^{-7}$)	成年女性($\times 10^{-7}$)	儿童($\times 10^{-7}$)
优	As	0.97	0.84	0.64
	Mo	12.66	10.98	8.46
	Ni	0.01	0.01	0.01
	Cd	0.10	0.09	0.06
良	As	2.15	1.86	1.43
	Mo	11.03	9.57	7.37
	Ni	0.01	0.01	0.01
	Cd	0.13	0.11	0.09
轻度污染	As	4.20	3.64	2.80
	Mo	6.81	5.91	4.55
	Ni	0.02	0.02	0.01
	Cd	0.25	0.22	0.17
中度污染	As	2.31	2.00	1.54
	Mo	5.36	4.65	3.58
	Ni	0.02	0.02	0.02
	Cd	0.22	0.19	0.15

表 6 不同污染条件重金属对不同人群的非致癌风险值

Table 6 Non-carcinogenic risk values of heavy metals under different pollution conditions for different populations

污染情况 Contamination condition	重金属 Heavy metal	人群 Population		
		成年男性($\times 10^{-5}$)	成年女性($\times 10^{-5}$)	儿童($\times 10^{-5}$)
优	Cu	2.34	2.03	2.61
	Zn	0.24	0.21	0.27
	Pb	7.71	6.69	8.58
	Mn	518.27	449.51	576.80
	Fe	0.02	0.02	0.03
良	Cu	2.76	2.39	3.07
	Zn	0.21	0.18	0.23
	Pb	13.12	11.37	14.60
	Mn	673.40	584.05	749.45
	Fe	0.03	0.03	0.04
轻度污染	Cu	4.34	3.76	4.83
	Zn	0.26	0.23	0.29
	Pb	12.90	11.19	14.36
	Mn	1022.65	886.97	1138.15
	Fe	0.05	0.04	0.05
中度污染	Cu	3.80	3.29	4.23
	Zn	0.31	0.27	0.34
	Pb	27.49	23.84	30.59
	Mn	1003.34	870.22	1116.65
	Fe	0.08	0.07	0.09

总体来说,轻度和中度污染下重金属人体暴露健康风险接近,并且明显大于优-良天气(重金属 Mo 除外),但即使没有达到健康风险阈值,污染加重时也要注意个人防护,尤其是易感人群和儿童^[45],他们对外界环境耐受性小,即使暴露时间短,也有一定的潜在风险存在。

3 结论(Conclusion)

(1) 采样期间空气质量以良至轻度污染为主, PM_{2.5} 平均值为 (89.69±36.14) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 大气颗粒物中的重金属浓度普遍随空气质量恶化逐渐升高,除 Mo 以外,峰值都出现在轻度污染和中度污染. 重金属浓度大小依次为: Zn>Fe>Al>Mn>Pb>Cu>As>Se>Mo>Cd>Ni.

(2) 分析结果显示,不同污染条件下 Cd 的富集因子均大于 10,表明大气环境中的 Cd 元素主要由人为活动产生,可能来自燃烧源. Mn、As 彼此呈现显著相关性,可能与燃煤、生物质燃烧有关. 本研究大气颗粒物重金属主要来自燃烧源和交通源.

(3) 潜在源贡献分析显示,高值贡献区皆以受体点为中心,受体点周边区域具有输送效应,会吸附当地污染物到达覆盖区域. 其中,洛阳市污染源区以条状分布,其余地区呈团状,分布较紧密.

(4) 健康风险评估显示,成年男性的致癌风险最大,儿童的非致癌风险最大; Mo 致癌风险最高, Mn 非致癌风险最高. 空气质量条件为优时, Mo 对成年男性、成年女性的 1 h 致癌风险值皆大于 10^{-6} ,具有潜在致癌风险,其余金属元素对人体的致癌风险可以忽略.

参考文献 (References)

- [1] LIU J W, CHEN Y J, CAO H B, et al. Burden of typical diseases attributed to the sources of PM_{2.5}-bound toxic metals in Beijing: An

- integrated approach to source apportionment and QALYs [J]. *Environment International*, 2019, 131: 105041.
- [2] JIANG N, YIN S S, GUO Y, et al. Characteristics of mass concentration, chemical composition, source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ and health risk assessment in the emerging megacity in China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9(2): 309-321.
- [3] 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(in Chinese).
- [4] RAMÍREZ O, SÁNCHEZ de la CAMPA A M, SÁNCHEZ-RODAS D, et al. Hazardous trace elements in thoracic fraction of airborne particulate matter: Assessment of temporal variations, sources, and health risks in a megacity [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136344.
- [5] 罗燃燃, 戴海夏, 张蕴晖, 等. 上海郊区家庭妇女PM_{2.5}重金属组分暴露水平、来源与健康风险 [J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5224-5233.
- LUO R R, DAI H X, ZHANG Y H, et al. Exposure levels, sources, and health risks of heavy metal components of PM_{2.5} in housewives in rural Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5224-5233(in Chinese).
- [6] 赵清, 李杏茹, 王国选, 等. 运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1626-1635.
- ZHAO Q, LI X R, WANG G X, et al. Chemical composition and source analysis of PM_{2.5} in Yuncheng, Shanxi Province in autumn and winter [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1626-1635(in Chinese).
- [7] 陆平, 赵雪艳, 殷宝辉, 等. 临沂市PM_{2.5}和PM₁₀中元素分布特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2036-2043.
- LU P, ZHAO X Y, YIN B H, et al. Distribution characteristics and source apportionment of elements bonded with PM_{2.5} and PM₁₀ in Linyi [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2036-2043(in Chinese).
- [8] KU T T, ZHANG Y Y, JI X T, et al. PM_{2.5}-bound metal metabolic distribution and coupled lipid abnormality at different developmental windows [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228: 354-362.
- [9] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规定: HJ 633—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical regulation on ambient air quality index (on trial): HJ 633—2012[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2016(in Chinese).
- [10] 薛俭, 徐艳. 基于O-U模型的AQI模拟及预测 [J]. *生态经济*, 2019, 35(4): 185-192.
- XUE J, XU Y. The simulation and prediction of AQI based on O-U model [J]. *Ecological Economy*, 2019, 35(4): 185-192(in Chinese).
- [11] AN Z S, HUANG R J, ZHANG R Y, et al. Severe haze in Northern China: A synergy of anthropogenic emissions and atmospheric processes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(18): 8657-8666.
- [12] CHEN Y C, CHIANG H C, HSU C Y, et al. Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: Seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 372-382.
- [13] 中华人民共和国环境保护部. 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[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Ambient air and stationary source emission - Determination of metals in ambient particulate matter - Inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS): HJ 657—2013[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2013(in Chinese).
- [14] LIU H J, TIAN H Z, ZHANG K, et al. Seasonal variation, formation mechanisms and potential sources of PM_{2.5} in two typical cities in the Central Plains Urban Agglomeration, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 657-670.
- [15] BUCK C S, AGUILAR-ISLAS A, MARSAY C, et al. Trace element concentrations, elemental ratios, and enrichment factors observed in aerosol samples collected during the US GEOTRACES eastern Pacific Ocean transect (GP16) [J]. *Chemical Geology*, 2019, 511: 212-224.
- [16] 吴红璇, 史常青, 张艳, 等. 乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1167-1175.
- WU H X, SHI C Q, ZHANG Y, et al. Characteristics and source apportionment of dustfall pollution in the coal mine area and surrounding areas of Wuhai City in spring [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1167-1175(in Chinese).
- [17] NAYEBARE S R, ABURIZAIZA O S, SIDDIQUE A, et al. Ambient air quality in the holy city of Makkah: A source apportionment with elemental enrichment factors (EFs) and factor analysis (PMF) [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1791-1801.
- [18] 邵丰收, 周皓韵. 河南省主要元素的土壤环境背景值 [J]. *河南农业*, 1998(10): 29.
- SHAO F S, ZHOU H Y. Soil environmental background values of main elements in Henan Province [J]. *Agriculture of Henan*, 1998(10): 29(in Chinese).
- [19] 王雁, 高兴艾, 裴坤宁, 等. 基于多站混合受体模型的临汾市PM_{2.5}潜在源分析 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(3): 1032-1039.
- WANG Y, GAO X G, PEI K N, et al. Analysis of potential sources of PM_{2.5} in Linfen based on multi-site hybrid receptor model [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(3): 1032-1039(in Chinese).
- [20] 翁佳烽, 梁晓媛, 邓开强, 等. 不同季节肇庆市PM_{2.5}和O₃污染特征及潜在源区分析 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(6): 1306-

- 1317.
- WENG J F, LIANG X Y, DENG K Q, et al. Characteristics and potential sources of PM_{2.5} and O₃ in different seasons in Zhaoqing City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(6): 1306-1317 (in Chinese).
- [21] 王琰玮, 王媛, 张增凯, 等. 不同季节天津市PM_{2.5}与O₃潜在源区及传输路径分析 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 673-682.
- WANG Y W, WANG Y, ZHANG Z K, et al. Analysis of potential source areas and transport pathways of PM_{2.5} and O₃ in Tianjin by season [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 673-682 (in Chinese).
- [22] USEPA. EPA/600/P-95/002Fa. Exposure factors handbook [S]. Washington DC: USEPA, 1997.
- [23] 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.
- [24] USEPA. Regional screening levels (RSLs)-Resident ambient air table (TR=1E-06, HQ=1) [EB/OL]. [2020-6-15].
- [25] 田春晖, 杨若籽, 古丽扎尔·依力哈木, 等. 南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 [J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3118-3125.
- TIAN C H, YANG R Z, GULIZHAER Y, et al. Pollution levels and risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3118-3125 (in Chinese).
- [26] 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.
- [27] 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 (in Chinese).
- [28] 陆喜红, 吴丽娟, 任兰, 等. 南京市PM_{2.5}中重金属污染特征分析及健康风险评价 [J]. *四川环境*, 2016, 35(6): 115-119.
- LU X H, WU L J, REN L, et al. Pollution characteristics analysis and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} in Nanjing [J]. *Sichuan Environment*, 2016, 35(6): 115-119 (in Chinese).
- [29] 姜杰, 李瑞园, 丘红梅, 等. 深圳大气PM_{2.5}中重金属污染特征及健康风险评价 [J]. *实用预防医学*, 2019, 26(7): 781-785.
- JIANG J, LI R Y, QIU H M, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} in Shenzhen [J]. *Practical Preventive Medicine*, 2019, 26(7): 781-785 (in Chinese).
- [30] EPA. Integrated risk information system (IRIS) [EB/OL]. [2020-6-15].
- [31] LIU T T, GONG S L, HE J J, et al. Attributions of meteorological and emission factors to the 2015 winter severe haze pollution episodes in China's Jing-Jin-Ji area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(4): 2971-2980.
- [32] 刘桓嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 等. 新乡市大气PM_{2.5}载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险 [J]. *环境科学*, 2021, 42(9): 4140-4150.
- LIU H J, JIA M K, LIU Y L, et al. Seasonal variation, source identification, and health risk of PM_{2.5}-bound metals in Xinxiang [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4140-4150 (in Chinese).
- [33] 曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 等. 郑州市大气PM_{2.5}中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据 [J]. *环境科学*, 2022, 43(4): 1706-1715.
- QU G H, SUN J P, WANG S B, et al. Pollution characterization, source identification, and health risks of atmospheric particle-bound heavy metals in PM_{2.5} in Zhengzhou City: Based on high-resolution data [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(4): 1706-1715 (in Chinese).
- [34] SOFOWOTE U M, HEALY R M, SU Y, et al. Sources, variability and parameterizations of intra-city factors obtained from dispersion-normalized multi-time resolution factor analyses of PM_{2.5} in an urban environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 761: 143225.
- [35] WANG H B, TIAN M, CHEN Y, et al. Seasonal characteristics, formation mechanisms and source origins of PM_{2.5} in two megacities in Sichuan Basin, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(2): 865-881.
- [36] 陈衍婷, 杜文娇, 陈进生, 等. 海西城市群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*, 2017, 38(2): 429-437.
- CHEN Y T, DU W J, CHEN J S, et al. Pollution characteristics of heavy metals in PM_{2.5} and their human health risks among the coastal city group along western Taiwan Straits region, China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(2): 429-437 (in Chinese).
- [37] 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: 34250.
- [38] TU X P, LU Y, YAO R S, et al. Air quality in Ningbo and transport trajectory characteristics of primary pollutants in autumn and winter [J]. *Atmosphere*, 2019, 10(3): 120.
- [39] HAO T Y, CAI Z Y, CHEN S C, et al. Transport pathways and potential source regions of PM_{2.5} on the west coast of Bohai Bay during 2009-2018 [J]. *Atmosphere*, 2019, 10(6): 345.
- [40] 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 等. 汾渭平原临汾市2019年春节期期间大气污染特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 2021, 42(11): 5122-

5130.

LIU W J, HU T P, MAO Y, et al. Characteristics and origin analysis of air pollution during the spring festival in Linfen, Fenwei plain [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(11): 5122-5130(in Chinese).

[41] GAO Y, JI H B. Microscopic morphology and seasonal variation of health effect arising from heavy metals in PM_{2.5} and PM₁₀: One-year measurement in a densely populated area of urban Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2018, 212: 213-226.

[42] 黄文, 王胜利. 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 [J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 597-607.

HUANG W, WANG S L. Distribution characteristics and sources of heavy metals in atmospheric deposition during heating and non-heating period in Lanzhou [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 597-607(in Chinese).

[43] 肖凯, 任学昌, 陈仁华, 等. 典型西北钢铁城市冬季大气颗粒物重金属来源解析及健康风险评价: 以嘉峪关为例 [J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1649-1660.

XIAO K, REN X C, CHEN R H, et al. Source analysis and health risk assessment of heavy metals in air particulates of typical northwest steel cities in winter: A case study in Jiayuguan [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1649-1660(in Chinese).

[44] 樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 等. 西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3556-3562.

FAN X Y, LU X W, LIU H M, et al. Pollution and source analysis of heavy metal in surface dust from Xi'an university campuses [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8): 3556-3562(in Chinese).

[45] 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 S 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(in Chinese).