

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023052302

CSTR:32061.14.hjhx.2023052302

谢志磊, 谢非, 苏益娴, 等. 内蒙古自治区 PM_{2.5} 中金属元素的地球化学特征及其健康风险[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3760-3776.

XIE Zhilei, XIE Fei, SU Yixian, et al. Geochemical characteristics and health risks of metal elements in PM_{2.5} from Inner Mongolia Autonomous Region[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3760-3776.

内蒙古自治区 PM_{2.5} 中金属元素的地球化学特征 及其健康风险*

谢志磊¹ 谢非^{1,2} 苏益娴² 李亮¹ 周兴军¹ 吕昌伟^{2,3} **

(1. 内蒙古自治区环境监测总站, 呼和浩特, 010011; 2. 内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特, 010021;
3. 内蒙古大学环境地质研究所, 呼和浩特, 010021)

摘要 PM_{2.5} 的环境效应在很大程度上受控于其化学组分和丰度. 本文以煤炭供能为主的资源依赖型城市呼和浩特市、包头市、巴彦淖尔市为研究对象, 开展不同季节不同大气环境质量条件下 PM_{2.5} 中金属元素的地球化学特征、来源解析及健康风险研究. 结果表明, 3个城市 PM_{2.5} 中金属元素含量均具有采暖季高于非采暖季的季节性特征, 采暖季呼和浩特、包头和巴彦淖尔分别为 (1128±1.19)、(1787±1.86)、(1069±1.44) ng·m⁻³, 非采暖季分别为 (274±17.6)、(214.3±10.5)、(168.2±15.0) ng·m⁻³, 采暖季 PM_{2.5} 中金属元素的昼夜变化特征表现为“夜晚>白天”; 不同环境空气质量状况下, PM_{2.5} 中金属元素的浓度有沙尘天>污染天>清洁天的规律; 沙尘时段内, Al、Ca、Fe等地壳元素的浓度均显著升高; 污染时段内, Sb、Pb等以人为排放为主的元素浓度显著升高; 受城市功能和发展的差异性影响, 3个城市中呼和浩特市燃烧源和机动车排放贡献最大, 包头市工业源贡献较大, 而巴彦淖尔市生物质燃烧源贡献较大; 研究区三个城市采暖季和非采暖季 PM_{2.5} 中金属元素经呼吸吸入途径对人体产生的致癌风险和非致癌风险均处于可接受水平. 本研究对典型燃煤供能主导的城市大气 PM_{2.5} 中金属元素的环境地球化学行为效应研究具有重要的资料价值, 也可为区域大气污染防治提供了一定科学依据.

关键词 金属元素, PM_{2.5}, 地球化学特征, 源解析, 健康风险.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Geochemical characteristics and health risks of metal elements in PM_{2.5} from Inner Mongolia Autonomous Region

XIE Zhilei¹ XIE Fei^{1,2} SU Yixian² LI Liang¹ ZHOU Xingjun¹ LYU Changwei^{2,3} **

(1. Inner Mongolia Environmental Monitoring Center, Hohhot, 010011, China; 2. School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021, China; 3. Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021, China)

Abstract The environmental impacts of PM_{2.5} are largely controlled by its chemical composition and abundance. In this study, 3 resource-dependent cities were selected (Hohhot, Baotou, and Bayannur) to investigate the geochemical characteristics, source apportionment and health risks of

2023年5月23日收稿(Received: May 23, 2023).

* 内蒙古自治区科技重大专项(2020ZD0013), 国家自然科学基金(41763014)和内蒙古自治区“青年科技人才支持计划”-A类“青年科技领军人才”(NJYT2022092)资助.

Supported by the Science and Technology Major Project on Air Pollution Prevention and Prediction in Hohhot-Baotou-Ordos Cities Group of Inner Mongolia (2020ZD0013), National Natural Science Foundation of China (41763014) and Young Scientific & Technological Leading Talent Program of Inner Mongolia (NJYT2022092).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: lcw2008@imu.edu.cn

metal elements in PM_{2.5} under different seasons and atmospheric environmental conditions. The results showed that, the metal element content in PM_{2.5} exhibited significant higher in the heating season than the non-heating season in Hohhot, Baotou and Bayannur, with the heating season concentration of (1128±1.19), (1787±1.86), and (1069±1.44) ng·m⁻³, respectively and the non-heating season of (274±17.6), (214.3±10.5), and (168.2±15.0) ng·m⁻³, respectively. Concentrations of metal elements were lower during daylight basically than nightfall. Under different environmental air quality conditions, dust storm periods always associated with highest metal elements in PM_{2.5}, followed by polluted days and clean days. During the dust storm season, the concentrations of crustal elements such as Al, Ca, and Fe all increased significantly and similarity to characteristics of crustal element, while during the pollution season, the concentrations of human-emitted elements such as Sb and Pb increased significantly. Due to differences in urban functions and development, the contribution of combustion sources and motor vehicle emissions was highest in Hohhot, industrial sources contributed most in Baotou, and biomass burning sources contributed most in Bayannur. The carcinogenic and non-carcinogenic risks associated with metal elements in PM_{2.5} during the heating and non-heating season were found to be at acceptable levels for human inhalation. This study provides important data for investigating the environmental geochemical behavior of metal elements in PM_{2.5} in typical coal-dominant cities and provides a scientific basis for regional air pollution prevention and control.

Keywords metal elements, PM_{2.5}, geochemical characteristics, source apportionment, health risks.

生态环境部 2023 年 3 月 28 日的新闻发布会报道, 2013 年至 2022 年我国 PM_{2.5} 实现了“十连降”。尽管浓度下降了 57%, 但受气象条件不利和污染排放增加的双重压力影响, 我国大气污染防治的长期性、复杂性、艰巨性依然存在。如 2021 年, 全国以 PM_{2.5} 为首要污染物的超标天数仍然高于其他各项污染物。PM_{2.5} 具有粒径小、比表面积大等特点, 易于吸附携带多种污染物, 并能穿透肺部沉积在肺泡上, 对人体健康带来威胁^[1-3]。PM_{2.5} 的环境效应及其对公共卫生的影响在很大程度上受控于其化学组分及丰度^[4]。我国居民死亡的主要原因是中风、缺血性心脏病和慢性阻塞性肺病, 而环境中 PM 污染是导致这些疾病的第四大危险因素^[5]。金属元素作为 PM_{2.5} 的重要组成部分, 具有来源广、易富集、不易去除等特点, 且易与其他污染物发生协同作用, 甚至致畸致癌。例如, Co、As、Cr(VI)、Pb、Cd、Se 和 Ni 等微量元素被认为是致癌物; Cu、Fe、Cr、V 等具有多种氧化态, 可催化生物系统中活性氧(ROS)的产生, 进而造成细胞内蛋白质和 DNA 的氧化损伤^[6]。因此, 除 PM_{2.5} 作为首要污染物导致的大气环境质量下降外, PM_{2.5} 中金属元素的组成、丰度、来源、季节特征及其健康风险等也应得到更多关注。

大气颗粒物中金属元素的自然来源包括扬尘、植物碎屑、森林火灾和海底火山喷发, 而主要的人为来源是交通源(尾气排放和非尾气排放, 如道路灰尘和刹车片磨损)、燃烧源(如化石燃料、生物质和石油)以及工业排放(如金属冶炼、水泥制造)^[7-9]。由于人类活动及排放强度的差异, 不同地区大气颗粒物中重金属的污染特征及时空分布也存在显著差异。研究表明, 中国 27 个主要城市 PM_{2.5} 中重金属元素的时空分布总体上呈北方高于南方的趋势, 且华北和西北地区污染相对较重^[10]; 济南市工业场地和城市市场地站点 PM_{2.5} 样本中 11 种金属元素的对比研究显示, 工业场地站点的金属元素总质量浓度(4.03 μg·m⁻³)是城市市场地站点的 1.7 倍^[11]; 美国新泽西州东卢瑟福收费公路附近 PM_{2.5} 的分析表明, 工作日样品中所有微量元素的浓度均高于周末, 白天的样品中大部分元素浓度高于晚上, 且冬季更明显^[12]。

我国“十四五”规划纲要要求推动城市群一体化发展, 以促进城市群发展为抓手, 全面形成“两横三纵”城镇化战略格局, 培育发展呼包鄂榆等城市群, 统筹推进生态共建环境共治, 构筑生态和安全屏障, 实现经济高质量发展和生态环境高水平保护。呼和浩特、包头市、巴彦淖尔市均为我国西北部典型的以煤炭供能为主的资源依赖型城市, 季节性煤烟型大气污染问题突出。目前, 有关干旱半干旱西北欠发达地区大气细颗粒物金属污染及其健康风险方面的研究区较少。本文以呼和浩特市、包头市、巴彦

淖尔市为研究区,针对不同季节不同大气环境质量特征,分析了3个城市 $PM_{2.5}$ 中金属元素的种类、丰度及时空分布等地球化学特征,解析了其潜在来源,评估了 $PM_{2.5}$ 中Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb等22种重金属元素的健康风险,对典型燃煤供能主导的城市大气 $PM_{2.5}$ 中金属元素的环境地球化学行为效应研究具有重要的资料价值,也可为区域大气污染联防联控联防,以及促进大气污染防治工作机制向健康风险管理倾斜提供科学依据。

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 研究区概况

研究区包括呼和浩特市、包头市和巴彦淖尔市,位于阴山山脉南麓、蛮汉山脉以西、鄂尔多斯高原以北的土默特平原和河套平原,是内蒙古自治区大气污染较重,且存在区域传输的区域.研究区域均属于温带大陆性季风气候,昼夜温差较大,春季干燥多风,夏季短暂炎热且降雨集中,秋冬季寒冷干燥.采暖季为每年的10月15日—次年4月15日,时长共6个月.呼和浩特市地处内蒙古自治区中部,其北部大青山和东南部蛮汉山为山地地形,南部及西南部为土默川平原地形,地势由北东向南西逐渐倾斜,全市总面积1.72万 km^2 ;2021年末,呼和浩特市常住人口349.6万人,常住人口城镇化率达79.7%,全年地区生产总值3121.4亿元.包头市地处内蒙古自治区中部,南临黄河,北依阴山山脉,东西接土默川平原和河套平原,全市总面积2.78万 km^2 ;包头市常住人口271.8万人,常住人口城镇化率为86.7%,全年地区生产总值3293.0亿元.巴彦淖尔市(地处内蒙古自治区西部,其北部为乌拉特草原,中部为阴山山地,南部为河套平原,全市总面积6.51万平方 km^2 ;巴彦淖尔市常住人口152.8万人,常住人口城镇化率达60.6%,全年地区生产总值982.7亿元.

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样点布设与采样时间

研究区呼包巴三市共设18个采样点位,其中呼和浩特市8个、包头市7个、巴彦淖尔市3个;采样点位周围均无高大建筑物遮挡,且附近无较大污染源,能够较好的反映研究区内大气细颗粒物的污染状况,采样点分布及信息见图1和表1.

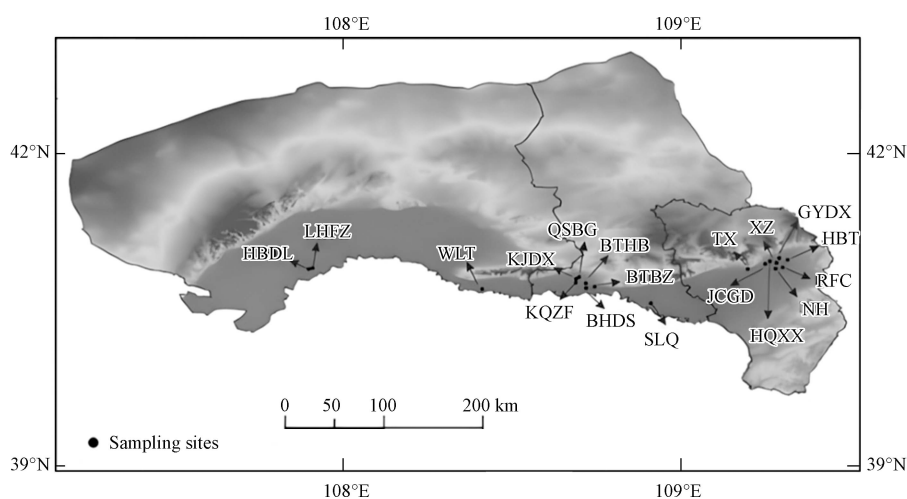


图1 采样点位示意图

Fig.1 The location of sampling sites

采样时间分为冬季和夏季两个时段.其中冬季采样时间为2021年1月6日—1月26日,昼夜分别采集,白天采样时间为9:00—17:00,共计8h,晚上采样时间为18:00—次日8:00,共计14h;夏季采样时间为2021年7月3日—7月24日,采样时间为9:00—次日8:00,全天采样.采样期内风速大于 $8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 及遇降水天气时停止采样,已采集样品作废.

表 1 采样点位基本信息
Table 1 Information of sampling site

城市 City	点位编号 Number	采样点位 Sites	区/县 Country
呼和浩特	1	内蒙古自治区生态环境厅(HBT)	赛罕区
	2	化肥厂生活区(HFC)	赛罕区
	3	红旗小学(HQXX)	回民区
	4	小召(XZ)	玉泉区
	5	南湖湿地公园(NH)	玉泉区
	6	内蒙古工业大学(GYDX)	新城区
	7	内蒙古工业大学(金川校区)(JCGD)	土默特左旗
	8	托克托县(TX)	传输监控点1
包头	9	昆区政府(KQZF)	昆都仑区
	10	青山宾馆(QSBG)	青山区
	11	包头八中(BTBZ)	东河区
	12	滨河大厦(BHDS)	九原区
	13	内蒙古科技大学(KJDX)	昆都仑区
	14	包头环境局(BTHB)	九原区
	15	萨拉齐(SLQ)	传输监控点2
巴彦淖尔	16	市环保大楼(HBDL)	临河区
	17	临河附中(LHFZ)	临河区
	18	乌拉特前旗(WLT)	传输监控点3

1.2.2 采样与分析方法

本研究所用采样器为崂山应用技术研究 2050 型空气/智能中流量采样器,以 100 L·min⁻¹ 的恒定流速运行,采样时记录仪器的大气压力、环境温度、采样体积以及采样时间等参数.采样滤膜为美国 PALL 石英滤膜(直径 90 mm)和聚丙烯滤膜(直径 90 mm).为避免杂质干扰影响测量结果,采样前将石英滤膜置于马弗炉中 420℃ 高温烘烤 4 h,与聚丙烯滤膜共同放置恒温恒湿天平室, T 为 (25±1)℃、 RH 为 (50%±2%)平衡 24 h,使用德国赛多利斯 CP225D 电子天平(0.01 mg)进行称重,同一滤膜在恒温恒湿天平室中相同条件下再平衡 1h 后称重.称量 3 次取平均值作为实验记录表中滤膜的质量,3 次重量之差小于 0.04 mg,然后放入塑料滤膜盒中以备采样.采样结束后,将滤膜置于相同条件下的恒温恒湿天平室中再次称量,称量期间消毒镊子等器具且均佩戴一次性丁腈手套,具体方法参考《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ656-2013).采样后的滤膜放入滤膜盒中于干燥、通风、避光的 4℃ 环境下保存并及时进行前处理.

PM_{2.5} 中金属元素的测定依照《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)进行.取 1/2 滤膜,使用陶瓷剪刀将滤膜剪成碎片状置于微波消解容器中,加入 20.0 mL 硝酸-盐酸混合消解液,使滤膜碎片完全浸没于溶液中,加盖,置于消解罐组件中并旋紧,放到微波转盘架上.设定消解温度为 200℃,消解持续时间为 15 min.消解结束后,取出消解罐组件,冷却,以水淋洗微波消解容器内壁,加入约 10 mL 水,静置 0.5 h 进行浸提.将浸提液过滤到 100 mL 容量瓶中,用水定容至 100 mL 刻度,待测.待测液中的 Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb 等 22 种元素用 ICP-MS 测定.

1.3 健康风险评估模型及参数选择

本研究采用美国环境保护署推荐的人体健康风险评估模型,结合中国环境科学学会 2021 年 9 月 30 日发布的《区域环境污染健康风险评估导则》相关标准,根据区域环境污染调查与监测数据,选择国内外已公布的有毒有害污染物和优控污染物,计算其通过直接吸入 PM_{2.5} 造成的致癌和非致癌风险^[13].本文采用的基于吸入慢性暴露浓度(EC)的改进算法,具体计算过程如下.

计算经呼吸道吸入途径吸入室外空气中污染物的暴露浓度,公式如(1),各参数参考值见表2.

$$EC_{inh} = \frac{C_{air} \times ET \times EF \times ED}{AT_{inh}} \quad (1)$$

式中: EC_{inh} —吸入室外空气中污染物的暴露浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; C_{air} —空气中污染物实测浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; ET —暴露时间, $\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$; EF —暴露频率, $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$; ED —暴露持续时间, a ; AT_{inh} —经呼吸道吸入平均暴露时间, h .

表2 不同人群健康风险暴露参数取值^[14]

Table 2 Value of health risk exposure parameters for different populations

暴露参数 Exposure parameters	不同人群 Categories	
	成年人 Adult	儿童 Children
ET	8	6
EF	180	180
ED	24	6
AT_{inh} 致癌	$70 \times 365 \times 24$	$70 \times 365 \times 24$
AT_{inh} 非致癌	$ED \times 365 \times 24$	$ED \times 365 \times 24$

根据暴露浓度,定量计算各污染物潜在的非致癌风险和致癌风险.使用危害商(HQ)作为非致癌风险评估的衡量指标,而非致癌危害指数(HI)为各污染物危害商(HQ)的和,用来评估几种污染物造成的非致癌效应的总体潜力.一般认为,当 $HI \leq 1$ 时,表明风险较小或风险可以忽略;当 $HI > 1$ 时,表明存在非致癌风险,并且随着 HQ 值或 HI 值的增加,其风险概率趋于增加.计算公式如(2、3):

$$HQ_{inh} = \frac{EC_{inh}}{RfC \times 1000} \quad (2)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (3)$$

式中: HQ_{inh} —污染物经呼吸吸入途径的危害商,无量纲; RfC —污染物暴露的呼吸吸入参考浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

使用终生超额致癌风险(CR)作为致癌风险评估的衡量指标.根据美国环保署风险管理指南,当 $CR < 10^{-6}$ 时,不存在显著的致癌风险;当 CR 介于 10^{-6} — 10^{-4} 之间,该物质的致癌风险处在可以接受的范围内;当 $CR > 10^{-4}$ 时,该物质存在严重且不可接受的致癌风险,应该引起重视.计算公式如(4):

$$CR_{inh} = EC_{inh} \times IUR \quad (4)$$

式中: CR_{inh} —污染物经呼吸吸入途径的终生超额致癌风险,无量纲; IUR —污染物暴露的呼吸吸入单位风险因子, $\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$.上述涉及到的各参数参考值见表3.

表3 污染物经呼吸吸入途径的暴露参数^[15]

Table 3 Exposure parameters of pollutants through inhalation route

污染物 Pollutants	RfC	IUR
Al	5×10^{-3}	—
V	1×10^{-4}	8.3×10^{-3}
Mn	5×10^{-5}	—
Co	6×10^{-6}	9×10^{-3}
Ni	9×10^{-5}	2.6×10^{-4}
As	1.5×10^{-5}	4.3×10^{-3}
Cd	1×10^{-5}	1.8×10^{-3}
Sb	3×10^{-4}	—
Ba	5×10^{-4}	—
Pb	—	1.2×10^{-8}

“—”无数据

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 中金属元素的污染特征

2.1.1 含量与季节特征

本研究对呼和浩特市、包头市、巴彦淖尔市的大气颗粒物开展了系统监测, 观测期经历了 3 个代表性时段, 即, 过程 1(1 月 6 日—9 日, PM_{2.5} 平均浓度为 14.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, AQI 介于 31—47) 为相对清洁时段 (CL)、过程 2(1 月 11 日—15 日, PM_{2.5} 平均浓度为 158.08 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 且 PM_{2.5}/PM₁₀<0.3, AQI 介于 103—500) 为沙尘时段 (DU)、过程 3(1 月 20 日—24 日, PM_{2.5} 平均浓度为 81.83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, AQI 介于 79—118) 为轻度污染时段 (LP). 采样期间, 研究区的颗粒物浓度水平如图 2 所示. 采暖季观测期内, 呼和浩特市、包头市和巴彦淖尔市 PM₁₀ 的日均浓度分别为 (95.50±45.02) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、(97.13±44.00) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (78.67±46.84) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{2.5} 的日均浓度分别为 (43.81±25.25) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、(39.00±23.20) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (31.92±22.88) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均呈现采暖季含量显著高于非采暖季的季节性分布特征. 此外, 3 个城市采暖季 PM_{2.5} 中多数金属元素的含量均呈现采暖季高于非采暖季的季节性分布特征 (表 4). 同时, 由于包头市为内蒙古自治区重要的重工业城市, 采暖季包头市 PM_{2.5} 中金属元素总量含量最高 (1787±1.86) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别约为呼和浩特市和巴彦淖尔市的 1.58 倍和 1.67 倍. Mn 和 Fe 是钢铁冶炼排放的特征元素^[16]; K、As、Sb 和 Pb 分别是生物质燃烧和燃煤的标志性元素^[17-18]. 呼和浩特市、包头市、巴彦淖尔市均属于典型的北方内陆城市, 采暖季 PM_{2.5} 中上述指示性金属元素质量浓度较高主要是受三个城市冬季燃煤取暖影响. 此外, 有研究表明, Cu 和 Zn 可通过工业生产过程释放, 也可通过汽车制动板磨损、轮胎摩擦产生^[19-20]. 呼和浩特市、包头市、巴彦淖尔市大气 PM_{2.5} 中较高的 Cu、Zn 则主要归因于冬季更强的机动车排放. 冬季大气边界层较低且逆温现象出现频率较高, 减弱了污染物的稀释扩散能力, 在一定程度上降低了冬季大气承载力, 同时为金属元素附着在 PM_{2.5} 提供了有利条件. 我国环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 规定了 Pb (500 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 的浓度二级限值, 同时在资料性附录中给出了 As (6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 Cd (5 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 的参考浓度限值, 本研究区三个城市 PM_{2.5} 中 Pb 浓度介于 0.32—14.15 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, As 浓度介于 0.45—2.79 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Cd 浓度介于 0.01—0.52 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 均未出现超标现象.

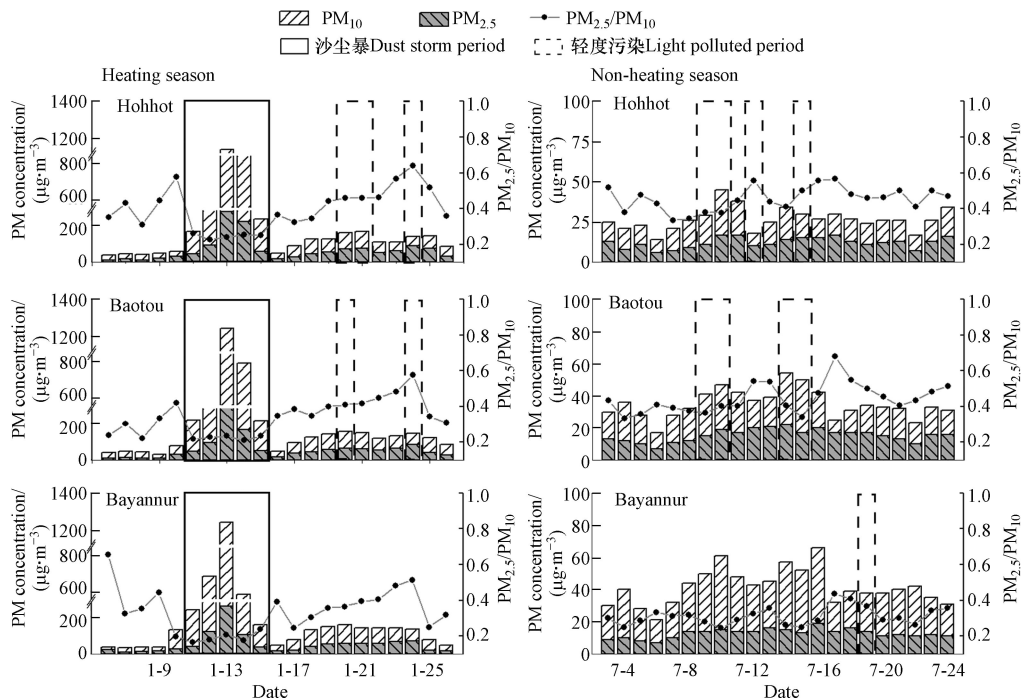


图 2 采暖季和非采暖季颗粒物浓度逐日变化

Fig.2 Daily variation of PM concentration in heating season and non-heating season

如表 4 所示, 三市采暖季和非采暖季均表现出 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe 等地壳元素的平均质量占所测定元素总量的 90% 以上, 这与报道的地壳元素在大气颗粒物金属元素中占比最大的结论相一

致^[2]. 受以燃煤功能为主导能源结构的影响, 三个城市采暖季 PM_{2.5} 中 Sn、Pb 和 As 等燃煤示踪物在除地壳元素外所测其他元素中占有较大比例, 尤其是包头市 PM_{2.5} 中 As 元素的含量较高(2.79 ng·m⁻³), 其次分别是呼和浩特市(1.63 ng·m⁻³)、巴彦淖尔市(1.17 ng·m⁻³). 在非采暖季, 包头市 PM_{2.5} 中 As 元素的含量为 1.92 ng·m⁻³, 分别是呼和浩特市、巴彦淖尔市 PM_{2.5} 中 As 元素含量的 1.81 倍和 4.26 倍, 这是由于 As 可通过工业生产过程以及燃煤过程产生, 且包头市作为内蒙古自治区重要的工业城市, 其以冶金、稀土、机械工业为主的重工业使得包头市对煤炭的依赖性较强, 进而导致无论是采暖季还是非采暖季 PM_{2.5} 中 As 的含量均高于其他两市; 呼和浩特市作为呼包鄂榆城市群的中心城市, 较为发达的交通系统致使其 PM_{2.5} 中 Cu 元素的含量(0.59 ng·m⁻³)较高, 分别是包头市、巴彦淖尔市 PM_{2.5} 中 Cu 元素含量的 1.74 倍和 9.83 倍; 受较为发达的农业影响, 较强的生物质燃烧使巴彦淖尔市非采暖季 PM_{2.5} 中 K 元素的含量(20.5 ng·m⁻³)不仅是呼和浩特市、包头市的 1.54 倍、0.85 倍, 而且是三个城市中唯一较采暖季占比提升的元素, 提升了 0.7%. 综上所述, 城市功能和发展的差异性导致了三个城市 PM_{2.5} 中各金属元素的含量分布的差异性.

表 4 PM_{2.5} 中金属元素浓度
Table 4 Concentrations of metal elements in PM_{2.5}

	呼和浩特 Hohhot				包头 Baotou				巴彦淖尔 Bayannur			
	采暖季 Heating		非采暖季 Non-heating		采暖季 Heating		非采暖季 Non-heating		采暖季 Heating		非采暖季 Non-heating	
	浓度/ (ng·m ⁻³)	占比/ %	浓度/ (ng·m ⁻³)	占比/ %	浓度/ (ng·m ⁻³)	占比/ %	浓度/ (ng·m ⁻³)	占比/ %	浓度/ (ng·m ⁻³)	占比/ %	浓度/ (ng·m ⁻³)	占比/ %
Be	0.003±0.0008	0.00	—	0	0.63±0.62	0.032	—	0	0.001±0.0002	0	—	0
Na	203.7±15.04	14.9	66.16±9.69	24.8	280.82±17.85	14.1	32.83±3.36	15.7	203.28±45.62	16.9	17.46±3.26	10.8
Mg	195.88±12.35	14.3	28.08±4.51	10.6	283.66±20.62	14.2	37.40±3.72	17.9	190.03±26.62	15.8	21.90±4.30	13.5
Al	187±17.37	13.7	68.85±22.56	25.8	240.75±17.94	12.1	36.58±4.28	17.5	143.75±19.16	12.0	21.96±6.06	13.5
K	194.81±19.32	14.2	13.30±2.42	5.00	250.37±21.76	12.6	23.99±3.13	11.5	143.33±24.38	11.9	20.50±3.47	12.6
Ca	312.02±19.41	22.8	58.84±20.14	22.1	461.18±36.17	23.2	42.09±4.17	20.2	294.97±54.12	24.6	42.05±9.11	25.9
Ti	5.74±0.35	0.420	0.74±0.14	0.279	7.7±0.57	0.387	0.42±0.04	0.204	4.42±0.83	0.369	0.35±0.08	0.220
V	0.83±0.05	0.061	3.50±0.55	1.32	1.28±0.06	0.065	2.13±0.22	1.03	0.77±0.08	0.065	1.87±0.16	1.16
Mn	10.92±2.55	0.798	0.67±0.15	0.252	17.97±1.45	0.903	0.03±0.01	0.018	6.15±0.88	0.513	—	0
Fe	214.56±12.87	15.7	18.52±2.24	6.95	376.49±26.53	18.9	24.35±3.15	11.7	179.41±25.93	14.6	30.59±5.02	18.8
Co	0.12±0.01	0.009	—	0.003	0.17±0.01	0.009	—	0	0.15±0.04	0.013	—	0.004
Ni	1.73±0.62	0.13	0.43±0.09	0.165	1.17±0.11	0.059	0.34±0.10	0.167	0.77±0.19	0.065	0.35±0.19	0.216
Cu	2.67±0.27	0.195	0.59±0.08	0.224	3.48±0.29	0.175	0.34±0.06	0.168	1.14±0.19	0.095	0.06±0.02	0.039
Zn	9.56±0.76	0.699	1.74±0.56	0.656	21.79±2.26	1.09	3.04±0.5	1.46	7.75±1.41	0.646	2.39±0.39	1.48
As	1.63±0.14	0.120	1.06±0.16	0.401	2.79±0.2	0.14	1.92±0.22	0.922	1.17±0.15	0.098	0.45±0.06	0.281
Sr	2.77±0.16	0.202	0.06±0.01	0.024	3.4±0.23	0.171	0.25±0.03	0.122	2.48±0.47	0.207	0.21±0.03	0.131
Ag	0.12±0.04	0.009	0.16±0.14	0.063	1±0.27	0.050	0.15±0.03	0.074	0.88±0.49	0.074	0.10±0.09	0.066
Cd	0.36±0.05	0.027	0.02±0.01	0.008	0.52±0.04	0.026	0.01±0.00	0.006	0.35±0.07	0.029	—	0.002
Sn	11.37±1.92	0.831	3.21±0.29	1.21	14.48±1.53	0.727	2.18±0.19	1.05	11.77±2.22	0.981	1.76±0.52	1.087
Sb	0.78±0.11	0.057	0.03±0.004	0.014	0.6±0.06	0.031	0.02±0.004	0.013	0.24±0.04	0.020	—	0
Ba	5.36±0.43	0.392	0.04±0.02	0.015	6.43±0.45	0.323	0.01±0.01	0.005	2.75±0.37	0.229	—	0.002
Pb	6.71±0.57	0.491	0.32±0.03	0.122	14.15±1.12	0.711	0.36±0.07	0.174	4.43±0.82	0.369	0.32±0.08	0.202
Total	1128±1.19	100	274.5±17.6	100	1787±1.86	100	214.3±10.51	100	1069±1.44	100	168.2±15.0	100
PM _{2.5} / (μg·m ⁻³)	43.81±25.25		12.09±3.35		39.00±23.20		15.32±3.94		31.92±22.88		12.76±2.93	

注: “—”表明未检出.

本研究中, 由于研究区非采暖季 PM_{2.5} 中金属元素质量浓度偏低, 采样设计为全天采样, 故在本文中仅讨论采暖季 PM_{2.5} 中金属元素的昼夜变化特征. 三个城市采暖季 PM_{2.5} 中金属元素昼夜比值的结果表明, 除 Mg、Al、Ca 等地壳元素及 Ag 无明显昼夜变化外, 其余大部分元素均呈现夜间含量显著高于昼间的分布特征(图 3), 这可能与夜间大型机动车通行量增大以及夜间燃煤量增加导致排放量较大有关^[22]. 此外, 采暖季夜间易于形成的逆温层阻碍了污染物的扩散, 使得来自工业生产、机动车尾气排放以及燃煤排放的 Mn、Cu、Zn、Sb、Pb 等更易累积^[23], 故采暖夜间 PM_{2.5} 中金属元素浓度高于白天是多种因素协同作用的结果.

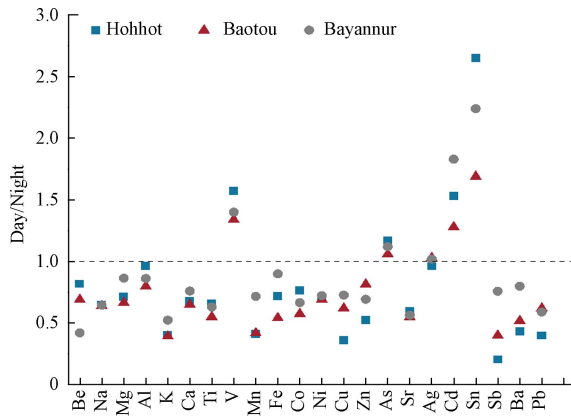


图 3 PM_{2.5} 中金属元素昼夜变化特征
Fig.3 Diurnal variation of metals in PM_{2.5}

对比研究表明, 研究区三个城市 PM_{2.5} 中人为污染元素如 Mn、Cu、Zn、As、Sb 和 Pb 等均低于国内外城市(表 5). 尽管呼和浩特市、包头市和巴彦淖尔市均属于北方典型资源型城市, 十分依赖煤炭等能源进行发电、工业生产、居民供暖等活动, 但由于观测期间遭遇数次冷空气过境, 较强的西北风使空气中的污染物得到了充分扩散, 之后偶发的沙尘事件在一定程度上进一步诱发了大气污染物的扩散; 而夏季优越的气象条件也有利于污染物的扩散和消除. 总体上, 观测期间研究区三个城市大气 PM_{2.5} 中金属元素的污染程度相较于国内外不同城市处于较低水平.

表 5 不同城市 PM_{2.5} 中金属元素浓度对比(ng·m⁻³)

Table 5 Comparison of Metal Element Concentrations in PM_{2.5} in different Cities(ng·m⁻³)

城市 City	时间 Time	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	文献
呼和浩特	2021.01	0.00	204	196	187	195	312	5.7	0.83	10.9	215	0.12	1.7	2.7	9.6	1.6	2.8	0.12	0.36	11.4	0.78	5.4	6.7	本研究
	2021.07	—	66.2	28.1	68.9	13.3	58.8	0.7	3.5	0.67	18.5	—	0.43	0.59	1.7	1.1	0.06	0.16	0.02	3.2	0.03	0.04	0.32	
包头	2021.01	0.63	281	284	241	250	461	7.7	1.3	18.0	376	0.17	1.2	3.5	21.8	2.8	3.4	1.00	0.52	14.5	0.60	6.4	14.2	
	2021.07	—	32.8	37.4	36.6	24.0	42.1	0.4	2.1	0.03	24.4	—	0.34	0.34	3.0	1.9	0.25	0.15	0.01	2.2	0.02	0.01	0.36	
巴彦淖尔	2021.01	0.00	203	190	144	143	295	4.4	0.77	6.1	179	0.15	0.77	1.1	7.8	1.2	2.5	0.88	0.35	11.8	0.24	2.8	4.4	
	2021.07	—	17.5	21.9	22.0	20.5	42.1	0.4	1.9	—	30.6	—	0.35	0.06	2.4	0.45	0.21	0.1	—	1.8	—	—	0.32	
北京	2016.06-2017.05	—	—	—	—	900	493	—	—	37	738	—	1.6	32	174	11	—	—	—	—	—	73	65	[34]
天津	2018冬	0.02	331	119	162	880	217	5.5	0.8	23.3	310	0.2	1.6	19.4	145	4.6	5.9	0.2	1	3.7	3.9	21.1	113	[35]
	2019夏	0.01	70.2	17.2	27.8	89.9	74	1.4	2	8.9	144	0.1	2	4.9	89.5	18.2	0.3	0.2	0.3	1	1	1.6	30.3	
保定	2020冬	—	—	—	—	—	—	—	4	92	—	1	11	205	307	6	16	0.6	3	3	9	53	113	[36]
宝鸡	2019.12	—	—	—	—	797	477	140	8	89	582	—	11	32	199	7	—	—	—	—	—	19	50	[13]
重庆	2015	—	—	—	429	718	824	46.5	—	37.7	586	—	4.2	11.3	113	—	—	—	—	—	—	—	50.3	[37]
上海	2019	—	—	—	—	705.7	186.4	—	0.5	56.4	630.3	—	3.4	20.3	136.7	3.4	—	3.6	3.7	—	—	23.3	35.2	[38]
厦门	2021	—	—	—	212	332	195	20	1.2	17.9	301	—	2.8	8.8	84.6	3.4	—	—	—	4.9	—	8	11.1	[39]

续表 5

城市 City	时间 Time	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	文献
首尔 (韩国)	2017.11- 2018.04	—	—	—	—	—	—	—	—	25.8	661	—	—	13.2	75.7	3.82	—	—	0.69	—	2.08	—	21.8	[17]
博帕尔 (印度)	2012-2013	—	—	—	1132	1015	396	43	5.3	18.3	484	2.4	3.2	18.5	246	2.2	12.3	—	—	—	—	—	66.1	[40]
达曼 (沙特阿 拉伯)	2018.01	—	—	—	2420	—	—	76.6	8	25.6	1054	0.7	17	372	—	0.6	14.6	—	—	27.3	5.5	20.9	30.8	[41]

2.1.2 不同空气质量状况 PM_{2.5} 中金属元素的差异性特征

沙尘时段 Ca、Fe、Mg、Al、Na 等地壳元素的平均浓度是清洁时段的 23.67 倍、25.43 倍、18.41 倍、19.07 倍、13.15 倍, 是污染时段的 18.25 倍、17.29 倍、12.68 倍、20.08 倍、6.64 倍, 表明沙尘期间地壳元素对 PM_{2.5} 含量, 尤其是地壳元素的显著推动作用 (图 4). 这是由于沙尘期间较为强劲的风速可以通过影响地面扬尘的方式使气团携带大量矿物气溶胶进行长距离运输, 从而造成下风向地区地壳元素浓度激增^[24]; V、Co、Ni 等重金属元素在清洁时段的平均质量浓度分别为 0.66、0.15、1.14 ng·m⁻³, 污染时段的平均质量浓度分别为 1.17、0.14、1.57 ng·m⁻³, 沙尘时段的平均质量浓度分别为 8.16、2.61、9.25 ng·m⁻³, 表明这三种重金属元素受沙尘影响也较大. 相关研究显示, 沙尘期间过境沙尘和人为排放污染物会出现叠加效应^[25], 从而导致人为污染元素含量升高, 但其浓度增加的幅度远小于地壳元素, 表明沙尘对地壳元素的影响远大于对人为污染元素的影响.

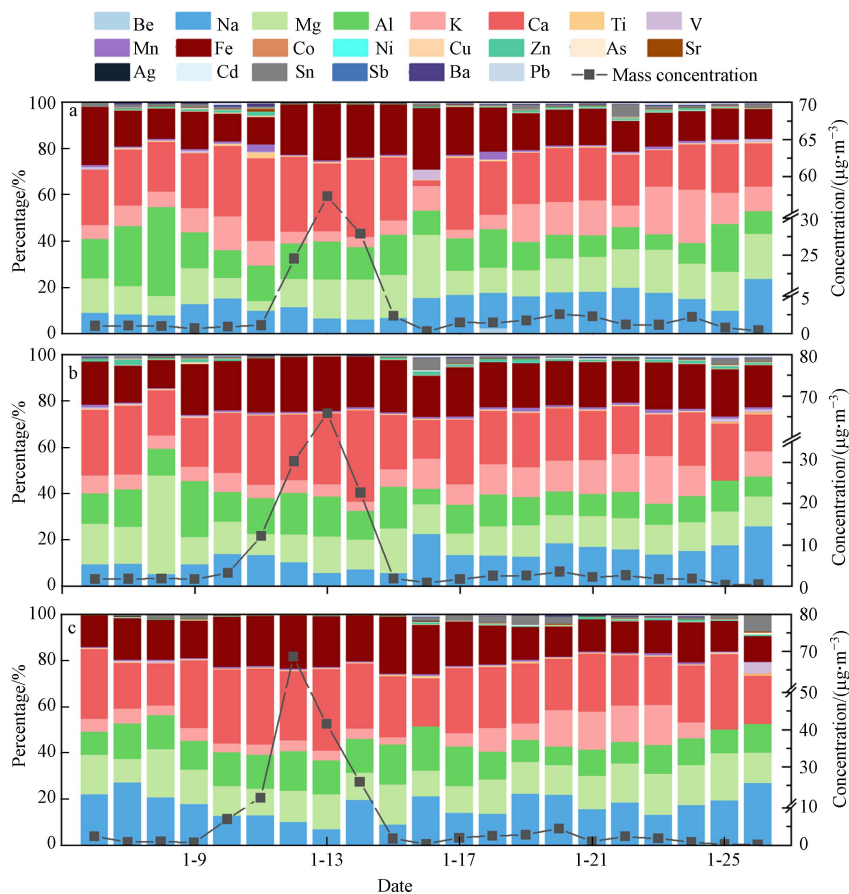


图 4 金属元素总浓度逐日变化及各元素占比

a, b, c 分别代表呼和浩特市、包头市和巴彦淖尔市

Fig.4 Daily variation of total metals concentration and proportion

a, b, c corresponding to Hohhot, Baotou and Bayannur, respectively

尽管污染时段地壳元素和其他重金属元素的浓度相较于清洁时段均有不同程度的增加, 但人为污染元素提升的幅度远大于地壳元素, 如污染时段 Cu、Zn、As、Sb、Pb 等元素的平均质量浓度分别是清

洁时段的 1.45 倍、1.30 倍、1.74 倍、1.60 倍、1.81 倍、4.74 倍、4.60 倍, 随污染程度的增加其在 PM_{2.5} 中的占比也显著增加. 几种元素的来源十分广泛, Cu、Zn、As 均可通过工业生产过程排放^[26-28], 汽车制动板磨损、汽车轮胎摩擦和机动车尾气对 Cu、Zn 和 Sb 的排放也有一定的贡献^[29-30], 同时 As、Sb 和 Pb 是燃煤排放的标志物^[31-33]. 因此, 人为活动对城市 PM_{2.5} 中金属元素含量具有显著的叠加作用.

为深入明晰观测期内大气 PM_{2.5} 中金属元素的归趋, 本研究将三个城市 PM_{2.5} 中金属元素在不同环境空气质量下的含量分别与《中国土壤元素背景值》中内蒙古地区 A 层土壤中各元素的背景值进行比较(图 5). 结果表明, 三个城市金属元素总量均表现出冬季沙尘天>冬季污染天>冬季清洁天>夏季污染天>夏季清洁天.

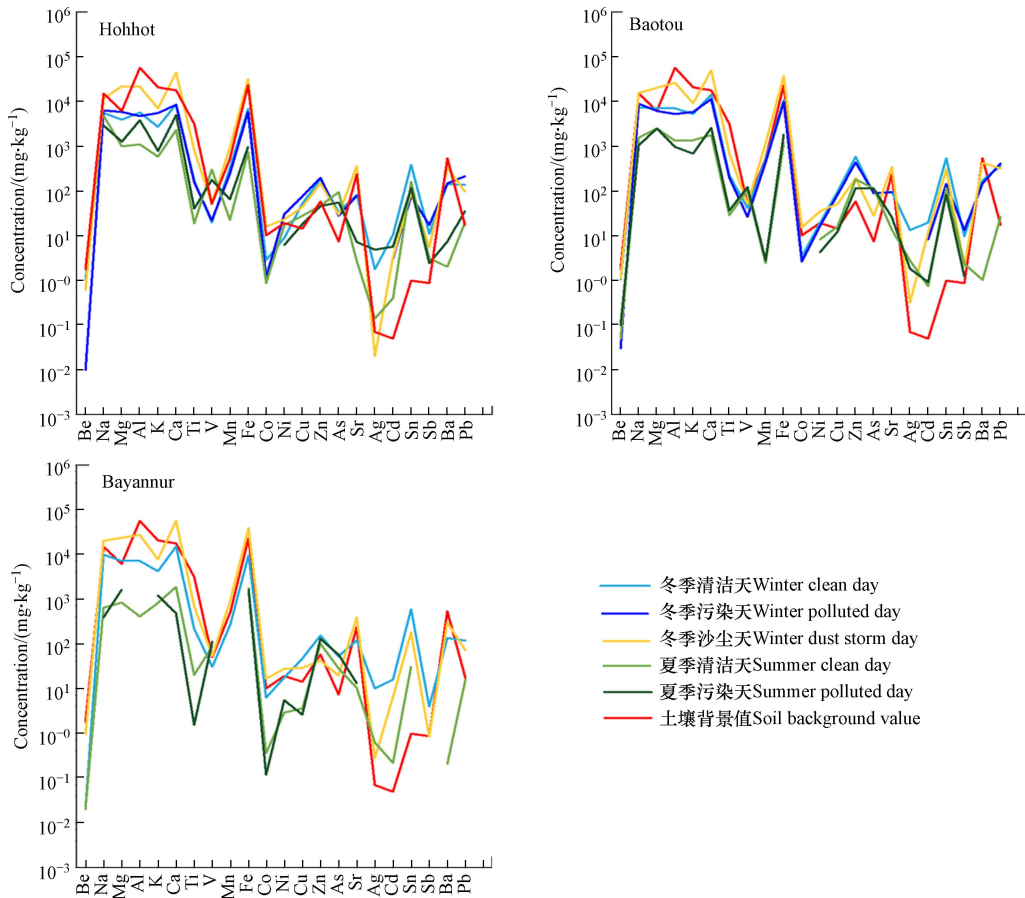


图 5 不同环境空气质量下 PM_{2.5} 中金属元素含量与 A 层土壤背景值比较

Fig.5 Comparison of Metals contents between PM_{2.5} and soil background (layer A)

发生沙尘事件时, 包头市金属元素总量(163.26 g·kg⁻¹)和巴彦淖尔市金属元素总量(180.72 g·kg⁻¹)高于土壤背景值(144.82 g·kg⁻¹)^[42], 而呼和浩特市金属元素总量(142.47 g·kg⁻¹)略低于土壤背景值^[42]. 其中 Na、Mg、Al、K、Ca 和 Fe 等地壳元素的含量在沙尘天时与土壤背景值较为接近且呈亦步亦趋的分布特征, 在清洁天和污染天时则远低于土壤背景值, 表明这些金属元素主要受到自然源的影响且内蒙古土壤对沙尘天 PM_{2.5} 中地壳元素的贡献显著; Cu、Zn、As、Cd、Sn 和 Pb 等重金属元素在不同环境空气质量下高于或略低于土壤背景值, 其中 Cu 和 Zn 主要来自机动车排放, As、Sn 和 Pb 可通过燃煤过程释放, Cd 可通过工业生产过程产生, 表明这些元素受到人为活动的影响明显, 需要强化对金属冶炼、燃煤等排放源的管控. 无论是清洁天还是污染天, Co、Ni、Zn、As、Cd、Sb 和 Pb 等人为污染元素的含量均表现为包头市>呼和浩特市>巴彦淖尔市. 包头市作为我国西北地区典型的重工业城市, 2021 年主要工业产品产量如钢(2192 万 t)、铁(1975 万 t)、钢材(2054 万 t)、原煤(1819 万 t)均高于其他两市, 全市规模以上工业增加值增长 14.1%, 位居内蒙古自治区首位(2021 年统计数据). 其工业产业布局及以煤炭为主的能源结构, 决定了包头市大气 PM_{2.5} 中金属元素的污染程度高于其他两市.

2.2 基于 PMF 的来源解析

PM_{2.5} 中金属元素的来源较为复杂,且类别和含量存在较大差异.利用 EPA PMF 5.0 软件对研究区 2021 年采暖期共 786 组分析数据分别进行了模拟运算,结果显示呼和浩特市、包头市、巴彦淖尔市分别模拟输出 4、4、5 个因子,各因子特征值和源谱具有显著的源指示性. PMF 源解析结果表明,呼和浩特市采暖季共解析出燃烧源、机动车排放、工业源和扬尘源共 4 类污染源(图 6).

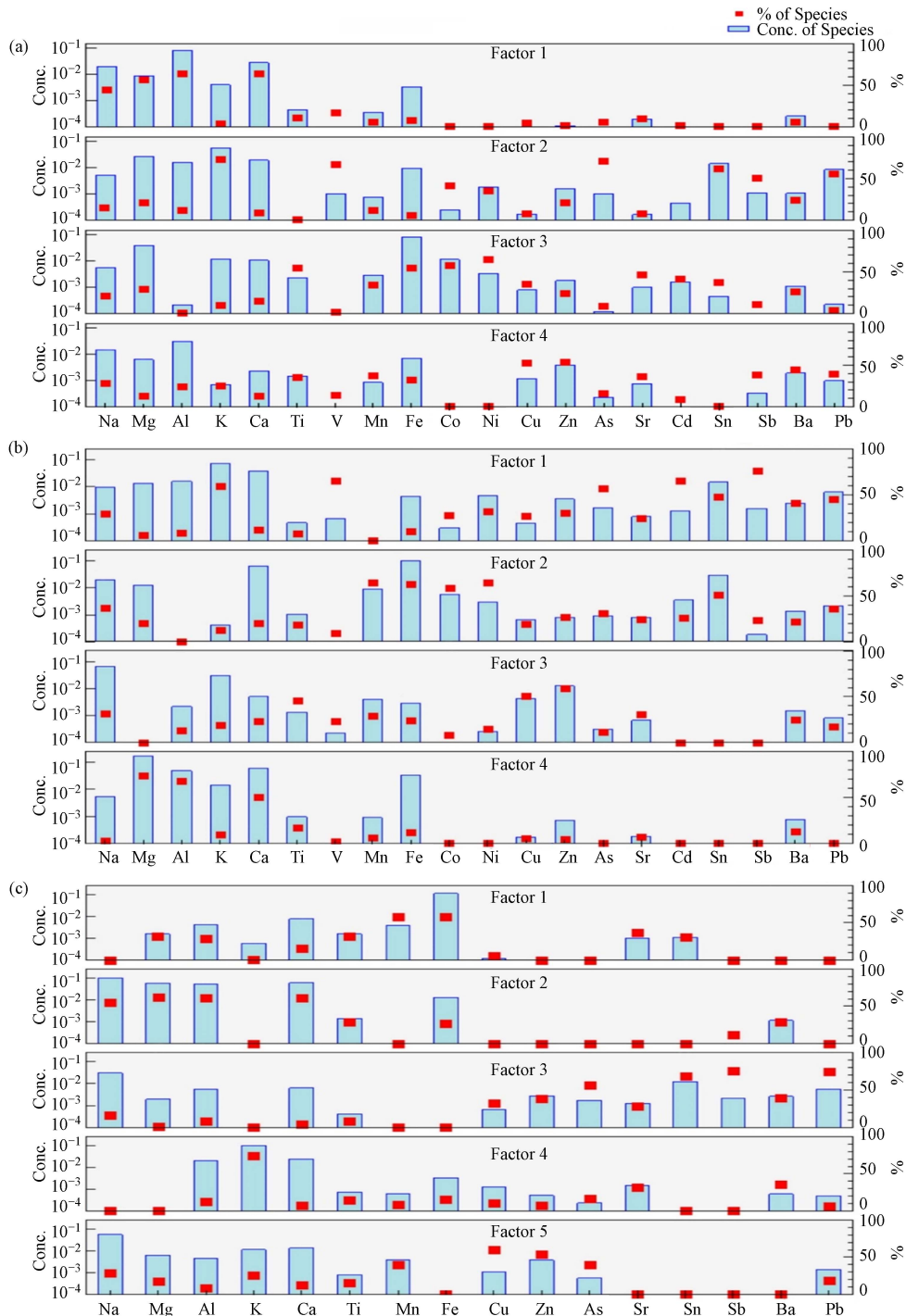


图 6 呼和浩特市(a)、包头市(b)和巴彦淖尔市(c)采暖季 PMF 源解析结果

Fig.6 Analysis Results of PMF during the Heating Season in Hohhot(a), Baotou(b) and Bayannur(c)

因子 1 主要载荷为 Na、Mg、Al 和 Ca,是扬尘污染的重要特征元素^[43-45].其中, Ca 属于大气中悬浮的土壤颗粒和道路尘的主要成分^[46],且 Ca 的来源广泛,不仅来自于土壤,也可能是其他人为活动,如建筑施工、混凝土搅拌、水泥生产等^[47],因此可将因子 1 认定为扬尘源,其贡献率为 9.14%.因子 2 中主要

特征元素为 K、As、Sn 和 Pb, 这些元素均有 50% 以上的浓度分配到这个源中. 研究表明, K 是生物质燃烧的主要示踪剂^[48]. As 主要来自燃煤过程, 是燃煤排放的标志性元素^[33, 49]. Sn 易在燃煤电厂产生的粉煤灰中富集^[50]. 自 2000 年无铅汽油被禁止使用后, 煤炭燃烧也成为 Pb 的重要来源^[29], 因此认定因子 2 为燃烧源, 其贡献率为 38.32%. 因子 3 中 Fe、Co、Ni 的载荷较高. 有研究表明, Fe 是钢铁冶炼排放的特征元素^[51]; Co 主要来源于金属的加工冶炼, 金属矿物的开采等工业生产过程^[52], 并可能受到邻近的工业城市有色金属采矿和冶炼的影响; Ni 可通过石油炼制、金属冶炼等工业过程释放至大气中^[53], 因此认定因子 3 为工业源, 其贡献率为 24.67%. 因子 4 中 Cu 和 Zn 的载荷较高, Sb 也分配了 41.23% 的浓度到这个源中. Cu、Zn 主要通过机动车尾气排放、润滑油添加剂、轮胎和制动器磨损产生^[54], Sb 是汽车刹车片的成分且机动车尾气也会排放 Sb^[55], 故将因子 4 认定为机动车排放源, 其贡献率为 27.87%.

包头市采暖季共解析出燃烧源、工业源、机动车源和扬尘源共 4 类污染源(图 7). 因子 1 的主要载荷为 K、As、Cd、Sb 和 V, 这五种元素均有 50% 以上的质量浓度分配到了这个源中. K 是生物质燃烧的典型示踪物; Cd 是市政焚烧的标志性元素; Sb 和 As 主要来自燃煤过程, 是燃煤排放的标志性元素^[33, 49]; V 可通过电厂炼油过程、供暖锅炉和船舶使用的重油燃烧产生^[56]; 因此可将因子 1 认定为燃烧源, 其贡献率为 37.86%. 因子 2 中特征元素为 Mn、Fe、Co、Ni 和 Sn. Mn 属于钢铁冶炼的示踪元素, 通常会作为合金的组分参与钢铁冶炼过程; Sn 可通过废电路板熔炼和再生铜冶炼过程向环境空气中排放^[57]; 因此认定因子 2 为以钢铁冶炼为主的工业源, 其贡献率为 28.34%. 因子 3 中 Cu 和 Zn 的载荷较高, 还有少量的 Ba. 研究表明, Ba 可通过机动车的刹车片和轮胎磨损而排放到大气中^[45, 58-59]. 故将因子 3 认定为机动车排放源, 其贡献率为 27.56%. 因子 4 中主要载荷为 Mg、Al 和 Ca 等地壳元素, 这三种元素均有 50% 以上的质量浓度分配到这个源中, 因此认定因子 4 为扬尘源, 其贡献率为 6.24%. 其他判别依据同前文所述. 相较而言, 尽管包头市和唐山市分别为内蒙古自治区和河北省的重工业城市, 冬季供暖期均较长, 且两个城市 PM_{2.5} 中金属元素的工业源和燃烧源占比均较大, 但包头市工业源对 PM_{2.5} 中金属元素的贡献仅为 2016 年唐山市(46.12%)的二分之一^[60], 可能与本研究观测期内包头市经历了数次沙尘事件有关.

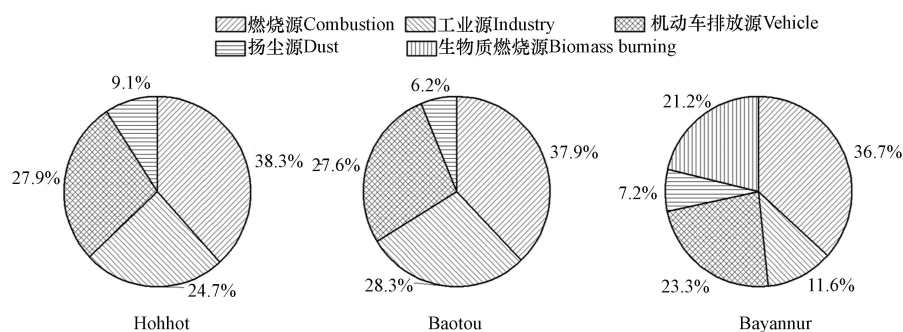


图 7 三市采暖季各污染源占比

Fig.7 Proportion of pollution sources during the heating season in three cities

巴彦淖尔市采暖季共解析出燃烧源、机动车排放源、生物质燃烧源、工业源和扬尘源共 5 类污染源(图 7). 因子 1 中主要载荷为 Mn 和 Fe, 认定其为工业源, 其贡献率为 11.56%. 因子 2 中主要特征元素为 Mg、Al 和 Ca, 将其认定为扬尘源, 其贡献率为 7.17%. 因子 3 中 As、Sn、Sb 和 Pb 的载荷较高, 判定其为燃烧源, 其贡献率为 36.74%. 因子 4 中 K 的载荷较高, 认定其为生物质燃烧源, 其贡献率为 21.19%. 因子 5 中主要载荷为 Cu 和 Zn, 判定其为机动车排放源, 其贡献率为 23.34%. 判别依据同前文所述.

三个城市采暖季各污染源占比情况如图 7 所示, 各污染源占比出现明显差异. 研究区 PM_{2.5} 中金属元素主要受控于燃烧源、工业源、机动车排放源和扬尘源. 受城市功能和发展的影响, 呼和浩特市燃烧源和机动车排放源贡献最大, 包头市工业源占有较大比例, 而巴彦淖尔市生物质燃烧源贡献较大, 三市表现出明显的城市差异性. 然而, 与唐山相比, 燃烧源对研究区内三个城市冬季 PM_{2.5} 中金属元素的贡献是 2016 年唐山冬季 PM_{2.5} 中金属元素贡献的 4.5 倍以上, 进一步突出了燃煤供能对内蒙古自治区

冬季大气环境质量的显著影响。

2.3 非致癌与致癌健康风险评估

PM_{2.5} 中金属元素经呼吸吸入途径下的非致癌风险表征如图 8 所示。无论是采暖季还是非采暖季, HI 均表现出儿童>成年人的规律。有研究显示, 儿童正处于身体快速发育时期, 对空气中的污染物十分敏感, 加上儿童呼吸道较窄, 吸入颗粒物在体内的沉积率高于成人, 因此会呈现出儿童的 HI 高于成年人的特征^[61]。

对于不同时期, 采暖季的非致癌风险明显高于非采暖季。采暖季 Al、Mn、As 对非致癌风险 HI 的贡献率较高, 其中 Al 是典型的地壳元素, 由于观测期间发生沙尘天气, 导致 Al 的浓度猛增; Mn 是钢铁冶炼排放的标志元素, As 既可通过金属冶炼过程排放又是燃煤的标志性元素, 说明工业源、燃烧源对人体健康的影响较为突出; 非采暖季 V 和 As 对非致癌风险 HI 的贡献率较高, V 的来源较为广泛, 可通过汽油燃烧、矿物加工、化石燃料燃烧产生, 因此需要重点关注这几类金属元素的排放并采取有针对性的措施。从空间上看, 采暖季的非致癌风险呈现出包头市>呼和浩特市>巴彦淖尔市, 非采暖季的非致癌风险呈现出呼和浩特市>包头市>巴彦淖尔市。总体来讲, 无论是采暖季还是非采暖季, 本研究区内三个城市的非致癌风险 HI 均未超出 EPA 规定的参考限值, 说明 PM_{2.5} 中这 9 种金属元素对人体健康的影响较小甚至可以忽略。

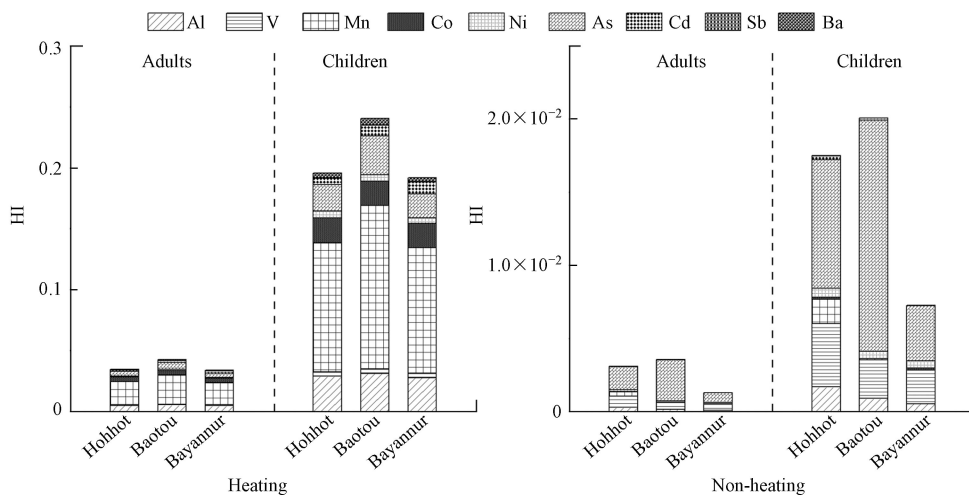


图 8 不同人群经呼吸吸入途径下的非致癌风险

Fig.8 Non carcinogenic risk of different populations through respiratory inhalation pathways

PM_{2.5} 中金属元素经呼吸吸入途径下的致癌风险表征如图 9 所示。

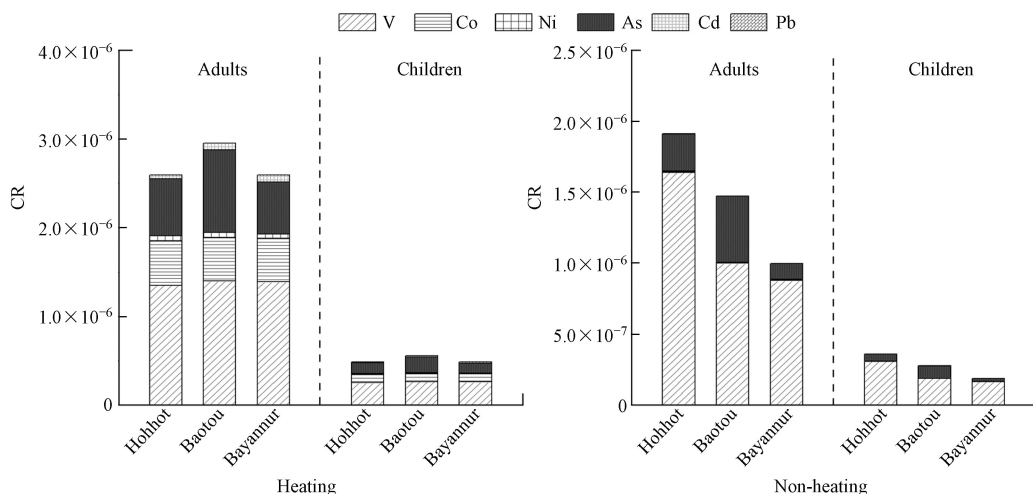


图 9 不同人群经呼吸吸入途径下的致癌风险

Fig.9 Carcinogenic risk of different populations through respiratory inhalation pathways

无论是采暖季还是非采暖季, 不同人群的致癌风险评价表现出成年人>儿童的规律, 这与陈瑞等的研究结果一致^[62]. 从空间上来讲, 采暖季的致癌风险 CR 表现出包头市>呼和浩特市>巴彦淖尔市, 非采暖季的致癌风险 CR 表现出呼和浩特市>包头市>巴彦淖尔市. 对于不同时期, 呼和浩特市采暖季不同人群的致癌风险低于非采暖季, 而包头市和巴彦淖尔市采暖季不同人群的致癌风险 CR 均高于非采暖季. 无论采暖季还是非采暖季成年人和儿童的致癌风险均低于 10⁻⁶, 说明本研究区三个城市大气 PM_{2.5} 中的 6 种金属元素对人体健康产生的影响处在可以接受的范围内. V、Co 和 As 对致癌风险 CR 的贡献率较高, 说明需要重点关注这 3 种金属元素, 严格控制以防超出限值.

3 结论 (Conclusion)

1) PM_{2.5} 中金属元素的季节性分布模式. 三个城市 PM_{2.5} 中金属元素含量均具有采暖季高于非采暖季的季节特征, 且采暖季金属元素的昼夜变化特征表现为“夜晚>白天”; 不同环境空气质量状况下, PM_{2.5} 中金属元素浓度有沙尘天>污染天>清洁天的规律; 沙尘时段内, Na、Mg、Al、K、Ca 和 Fe 等地壳元素的浓度均显著升高且和土壤背景值呈现亦步亦趋的分布特征; 污染时段内, Sb、Pb 等以人为排放为主的元素浓度显著升高.

(2) 解析了 PM_{2.5} 中金属元素和 PAHs 的潜在源谱. PMF 结果显示, 研究区 PM_{2.5} 中金属元素主要受控于燃烧源、工业源、机动车排放和扬尘源; 受城市功能和发展的差异性影响, 三个城市中呼和浩特市燃烧源和机动车排放贡献最大, 包头市工业源贡献较大, 而巴彦淖尔市生物质燃烧源贡献较大.

(3) 评估了不同季节 PM_{2.5} 中金属元素和 PAHs 的致癌和非致癌风险. 研究区三个城市采暖季和非采暖季 PM_{2.5} 中金属元素和 PAHs 经呼吸吸入途径对人体产生的致癌风险和非致癌风险均处于可接受水平, 且采暖季致癌和非致癌风险高于非采暖季, 儿童非致癌风险 HI 高于成年人, 但致癌风险 CR 则低于成年人.

参考文献 (References)

- [1] LI P H, KONG S F, GENG C M, et al. Assessing the hazardous risks of vehicle inspection workers' exposure to particulate heavy metals in their work places[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, 13(1): 255-265.
- [2] YANG D, LIU Y, LIU S, et al. Exposure to heavy metals and its association with DNA oxidative damage in municipal waste incinerator workers in Shenzhen, China[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126289.
- [3] OGINAWATI K, SUSETYO S H, SULUNG G, et al. Investigation of dermal exposure to heavy metals (Cu, Zn, Ni, Al, Fe and Pb) in traditional batik industry workers[J]. *Heliyon*, 2022, 8(2): e08914.
- [4] ZHU Y, HUANG L, LI J, et al. Sources of particulate matter in China: Insights from source apportionment studies published in 1987–2017[J]. *Environment International*, 2018, 115: 343-357.
- [5] YANG G, WANG Y, ZENG Y, et al. Rapid health transition in China, 1990–2010: findings from the Global Burden of Disease Study 2010[J]. *The lancet*, 2013, 381(9882): 1987-2015.
- [6] RAI P, FURGER M, SLOWIK J G, et al. Characteristics and sources of hourly elements in PM₁₀ and PM_{2.5} during wintertime in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 278: 116865.
- [7] ALIAS N F, KHAN M F, SAIRI N A, et al. Characteristics, emission sources, and risk factors of heavy metals in PM_{2.5} from southern Malaysia[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(8): 1309-1323.
- [8] RABHA S, SUBRAMANYAM K S V, SAWANT S S, et al. Rare-earth elements and heavy metals in atmospheric particulate matter in an urban area[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022, 6(7): 1725-1732.
- [9] SOLEIMANI M, AMINI N, SADEGHIAN B, et al. Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM_{2.5}) in Isfahan City, Iran[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 72: 166-175.
- [10] LI F, YAN J, WEI Y, ET AL. PM_{2.5}-bound heavy metals from the major cities in China: Spatiotemporal distribution, fuzzy exposure assessment and health risk management[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: 124967.
- [11] ZHOU S, YUAN Q, LI W, et al. Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 205-213.
- [12] XIA L, GAO Y. Characterization of trace elements in PM_{2.5} aerosols in the vicinity of highways in northeast New Jersey in the U. S. east coast[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2011, 2(1): 34-44.
- [13] LIU S, WU T, WANG Q, et al. High time-resolution source apportionment and health risk assessment for PM_{2.5}-bound elements at an

- industrial city in northwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 870: 161907.
- [14] GUO F, TANG M, WANG X, et al. Characteristics, sources, and health risks of trace metals in PM_{2.5}[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 289: 119314.
- [15] FADEL M, LEDOUX F, AFIF C, et al. Human health risk assessment for PAHs, phthalates, elements, PCDD/Fs, and DL-PCBs in PM_{2.5} and for NMVOCs in two East-Mediterranean urban sites under industrial influence[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2022, 13(1): 101261.
- [16] 王显钦, 费学海, 杨员, 等. 贵阳市花溪城区 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征、来源及健康风险评估 [J]. 环境科学学报, 2023, 43(6): 110-118.
- WANG X Q, FEI X H, YANG Y, et al. Pollution characteristics, source apportionment and health risk assessment of heavy metal elements in PM_{2.5} collected in Huaxi urban areas, Guiyang[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(6): 110-118 (in Chinese).
- [17] LEE S, HAN C, AHN J, et al. Characterization of trace elements and Pb isotopes in PM_{2.5} and isotopic source identification during haze episodes in Seoul, Korea[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2022, 13(6): 101442.
- [18] XU J, JIA C, YU H, et al. Characteristics, sources, and health risks of PM_{2.5}-bound trace elements in representative areas of Northern Zhejiang Province, China[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129632.
- [19] PAN Y, WANG Y, SUN Y, et al. Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: Importance of regional transport[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 461-462: 761-771.
- [20] 赵岩, 郭常来, 崔健, 等. 辽宁省锦州市北镇农业区土壤重金属分布特征、生态风险评估及源解析 [J]. 中国地质, 2023:DOI:11.1167.P.20230313.20231251.20230002.
- ZHAO Y, GUO C L, CUI J, et al. Distribution characteristics, ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil of Beizhen agricultural area, Jinzhou City, Liao Province [J]. *Geology in China*, 2023:DOI:11.1167.P.20230313.20231251.20230002 (in Chinese).
- [21] 张凯欢. 喀什市沙尘天近地面 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染特征研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2022.
- ZHANG K H. Study on the pollution characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ on the ground in sandy days in Kashgar[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2021 (in Chinese).
- [22] 徐静, 李杏茹, 张兰, 等. 北京城郊 PM_{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评估 [J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2501-2509.
- XU J, LI X R, ZHANG L, et al. Concentration and ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} collected in urban and suburban areas of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2501-2509 (in Chinese).
- [23] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析 [J]. 环境科学, 2017, 38(3): 876-883.
- QIAO B W, LIU Z R, HU B, et al. Concentration characteristics and sources of trace metals in PM_{2.5} during wintertime in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 876-883 (in Chinese).
- [24] QI J, LIU X, YAO X, et al. The concentration, source and deposition flux of ammonium and nitrate in atmospheric particles during dust events at a coastal site in northern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(2): 571-586.
- [25] 刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 等. 2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 [J]. 环境科学, 2014, 35(8): 2843-2850.
- LIU Q Y, LIU Y J, ZHAO Q, et al. Chemical characteristics in airborne particulate matter(PM10) during a high pollution spring dust storm episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 2843-2850 (in Chinese).
- [26] 刘志坚, 董元华, 张琇, 等. 卫宁平原农用地土壤重金属污染特征与生态风险研究 [J]. 生态环境学报, 2022, 31(11): 2216-2224.
- LIU Z J, DONG Y H, ZHANG X, et al. Contamination and ecological risk assessment of heavy metals in the soil of agricultural land in Weining plain, northwest China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(11): 2216-2224 (in Chinese).
- [27] 张伟, 姬亚芹, 张军, 等. 辽宁省典型城市道路尘 PM_{2.5} 成分谱研究 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 412-417.
- ZHANG W, JI Y Q, ZHANG J, et al. Study on the road dust source profile of PM_{2.5} in Liaoning Province typical cities[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(2): 412-417 (in Chinese).
- [28] 张笑辰, 刘煜, 张兴绘, 等. 江西省主要城市土壤重金属污染及风险评估 [J]. 环境科学与技术, 2022, 45(8): 206-217.
- ZHANG X C, LIU Y, ZHANG X H, et al. Heavy metal pollution and risk assessment of top-soil in major cities of Jiangxi Province[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(8): 206-217 (in Chinese).
- [29] 高飞, 曹磊, 王敏, 等. 十四运期间西安市 PM_{2.5} 中无机元素的污染特征及来源解析 [J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3473-3486.
- GAO F, CAO L, WANG M, et al. Pollution characteristics and source analysis of inorganic elements in PM_{2.5} in Xi'an during The 14th National Games[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(10): 3473-3486 (in Chinese).
- [30] 雷淼, 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 M, MA J H, YANG L P, 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 (in Chinese).

- [31] 陈倩, 谢青, 李游镒, 等. 三峡库区一种外来鱼类(短颌鲚)重金属累积特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 4360-4369.
CHEN Q, XIE Q, LI Y Y, et al. Accumulation and sources assessment of heavy metals of a non-native fish (*Coilia nasus*) in the Three Gorges Reservoir area [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(8): 4360-4369(in Chinese).
- [32] 张军, 李旭, 刘磊玉, 等. 某燃煤电厂周边农田土壤重金属污染特征及源解析 [J]. 环境科学, 2023, 44(12): 6921-6932.
ZHANG J, LI X, LIU L Y, et al. Characteristics and source analysis of heavy metal pollution in farmland around a coal-fired power plant [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(12): 6921-6932(in Chinese).
- [33] 张璐涵, 庄富起, 杜妍慧, 等. 2019 年山东省德州市和济南市 PM_{2.5} 中金属污染特征及健康风险评估 [J]. 环境卫生学杂志, 2022, 12(11): 825-833.
ZHANG L H, ZHUANG F Q, DU Y H, et al. Pollution characteristics of metals in PM_{2.5} and their health risk assessment in Dezhou and Jinan of Shandong Province, China, 2019 [J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2022, 12(11): 825-833 (in Chinese).
- [34] CUI Y, JI D, HE J, et al. In situ continuous observation of hourly elements in PM_{2.5} in urban Beijing, China: Occurrence levels, temporal variation, potential source regions and health risks [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 222: 117164.
- [35] ZHAO X, XU Z, LI P, et al. Characteristics and seasonality of trace elements in fine aerosols from Tianjin, North China during 2018-2019 [J]. *Environmental Advances*, 2022, 9: 100263.
- [36] SHEN Y W, ZHAO H, ZHAO C X, et al. Temporal responses of PM_{2.5}-bound trace elements and health risks to air control policy in a typical northern city in China during 2016-2020 [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 408: 137165.
- [37] WANG H, QIAO B, ZHANG L, et al. Characteristics and sources of trace elements in PM_{2.5} in two megacities in Sichuan Basin of southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1577-1586.
- [38] CHEN Y, YE X, YAO Y, et al. Characteristics and sources of PM_{2.5}-bound elements in Shanghai during autumn and winter of 2019: Insight into the development of pollution episodes [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 881: 163432.
- [39] LIN Z, FAN X, CHEN G, et al. Sources appointment and health risks of PM_{2.5}-bound trace elements in a coastal city of southeastern China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 138: 561-571.
- [40] NIRMALKAR J, HASWANI D, SINGH A, et al. Concentrations, transport characteristics, and health risks of PM_{2.5}-bound trace elements over a national park in central India [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 293: 112904.
- [41] ALWADEI M, SRIVASTAVA D, ALAM M S, et al. Chemical characteristics and source apportionment of particulate matter (PM_{2.5}) in Dammam, Saudi Arabia: Impact of dust storms [J]. *Atmospheric Environment: X*, 2022, 14: 100164.
- [42] 魏复盛. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境出版社, 1990.
WEI F. Statistics of Chinese background soil elements [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990 (in Chinese).
- [43] VIANA M, KUHLBUSCH TAJ, QUEROL X, et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2008, 39(10): 827-849.
- [44] 陈培林, 郭蓉, 王勤耕. “大气十条”实施期间南京市 PM_{2.5} 化学组成与来源的演变特征 [J]. 环境科学, 2023, 44(1): 1-10.
CHEN P L, GUO R, WANG Q G. Evolution of PM_{2.5} chemical composition and sources in Nanjing during the implementation of the APPCAP [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(1): 1-10 (in Chinese).
- [45] 古添发, 闫润华, 姚沛廷, 等. 深圳市大气中 PM_{2.5} 载带金属污染特征及健康风险 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(1): 88-95.
GU T F, YAN R H, YAO P T, et al. Characteristics and health risks of ambient PM_{2.5}-bound metals in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(1): 88-95 (in Chinese).
- [46] 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).
- [47] 陆平. 临沂市大气 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中元素污染特征、来源及健康风险研究 [D]: 天津: 天津理工大学, 2020.
LU P. Pollution characteristics, source and health risks of elements bonded with atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ in Linyi city [D]. Tianjin: Tianjin: Tianjin University of Technology, 2020 (in Chinese).
- [48] LV L, WEI P, HU J, et al. Source apportionment and regional transport of PM_{2.5} during haze episodes in Beijing combined with multiple models [J]. *Atmospheric Research*, 2022, 266: 105957.
- [49] 顾永正. 燃煤电厂大气重金属排放控制策略 [J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(15): 5955-5970.
GU Y Z. Emission control strategies of atmospheric heavy metals for coal-fired power plants [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(15): 5955-5970 (in Chinese).
- [50] 黄鹏程, 蔡飞飞, 吴天才, 等. 宁东能源化工基地燃煤电厂粉煤灰的矿物学及元素地球化学特征 [J]. 洁净煤技术, 2023, 3: 145-152.
HUANG P C, CAI F F, WU T C, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of fly ash from coal-fired power plant in Ningdong Energy Chemical Industry Base [J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 3: 145-152(in Chinese).
- [51] 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 等. 淄博市冬季 PM_{2.5} 载带金属元素污染特征、生态风险评价及来源分析 [J]. 环境科学, 2022,

- 43(5): 2336-2342.
BAI W Y, XU B, GUO L Y, et al. Characteristics, ecological risk assessment, and sources of the polluted metallic elements in PM_{2.5} during winter in Zibo city[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(5): 2336-2342 (in Chinese).
- [52] 余天智, 刘运涛, 曹地, 等. 沙颍河流域污染控制因素及水体重金属迁移规律研究 [J]. *环境工程*, 2023, 41(2): 30-36, 52.
YU T Z, LIU Y T, CAO D, et al. Study on pollution control factors and their influencing laws on heavy metal migration in the shaying river basin[J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(2): 30-36, 52 (in Chinese).
- [53] 张春荣, 柏得植, 李少勇, 等. 石油化工企业对周边土壤中金属元素的影响分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2023, 35(1): 68-71.
ZHANG C R, BAI D Z, LI S Y, et al. Influence of petrochemical industry on metal elements in surrounding soil[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2023, 35(1): 68-71 (in Chinese).
- [54] 张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析 [J]. *环境科学*, 2022, 43(12): 5718-5727.
ZHANG T Y, HU G R, YU R L, et al. Source analysis of heavy metals in farmland soil around a waste incineration plant based on PMF model[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(12): 5718-5727 (in Chinese).
- [55] 梁春丽, 龚山陵. 郑州市金水区冬季大气 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 [J]. *环境保护科学*, 2023, 49(1): 102-109, 144.
LIANG C L, GONG S L. Pollution characteristics and source apportionment of ambient PM_{2.5} from Jinshui District of Zhengzhou in winter[J]. *Environmental Protection Science*, 2023, 49(1): 102-109, 144 (in Chinese).
- [56] 姜伟, 吴星媛, 余克服, 等. 南海北部珊瑚钒的高分辨率记录及其对热带气旋和人类活动的响应 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2022, 52(12): 2391-2402.
JIANG W, WU X Y, YU K F, et al. Impacts of tropical cyclones and anthropogenic activities on marine vanadium: A unique perspective from high resolution Porites coral record. *Science China Earth Sciences*, 65(12): 2285-2296 (in Chinese).
- [57] 林炳丞, 吴广龙, 郑明辉, 等. 再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制 [J]. *环境科学*, 2023, 44(3): 1678-1685.
LIN B C, WU G L, ZHENG M H, et al. Emission characteristics and control of heavy metals in secondary copper smelting process[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(3): 1678-1685 (in Chinese).
- [58] 程凯, 常运华, 旷雅琼, 等. 上海市 PM_{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 [J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3644-3651.
CHENG K, CHANG Y H, KUANG Y Q, et al. High-frequency responses to the COVID-19 shutdown of heavy metal elements in PM_{2.5} in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3644-3651 (in Chinese).
- [59] 许博, 徐晗, 赵焕, 等. 机器学习耦合受体模型揭示驱动因素对 PM_{2.5} 的影响 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(11): 2425-2434.
XU B, XU H, ZHAO H, et al. Machine learning coupled with receptor model to reveal the effect of driving factors on PM_{2.5}[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(11): 2425-2434 (in Chinese).
- [60] SI R, XIN J, ZHANG W, et al. Source apportionment and health risk assessment of trace elements in the heavy industry areas of Tangshan, China[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2019, 12(11): 1303-1315.
- [61] BRUMBERG HL, KARR CJ, BOLE A, et al. Ambient air pollution: Health hazards to children[J]. *Pediatrics*, 2021, 147(6): e2021051484.
- [62] 陈瑞, 李拥军, 刘小云. 2015—2017 年兰州大气 PM_{2.5} 中 10 种元素的健康风险分析 [J]. *环境与健康杂志*, 2019, 36(5): 419-422.
CHEN R, LI Y J, LIU X Y. Analysis on health risks of ten elements in ambient PM_{2.5} in Lanzhou during 2015—2017[J]. *Journal of Environment and Health*, 2019, 36(5): 419-422 (in Chinese).