

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022102006

赵明升, 韩志勇, 任丽红, 等. 高山地区夏季大气 PM_{2.5} 中元素的污染特征、生态风险及健康风险评估——以武当山为例[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1573-1584.

ZHAO Mingsheng, HAN Zhiyong, REN Lihong, et al. Pollution characteristics, ecological risk and health risk assessment of PM_{2.5}-bound elemental species at mountain site in summer: A case study of Mt.Wudang[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (5): 1573-1584.

高山地区夏季大气 PM_{2.5} 中元素的污染特征、生态风险及健康风险评估——以武当山为例*

赵明升^{1,2} 韩志勇² 任丽红^{1**} 李刚¹ 杨小阳¹ 赵刚^{1,3}
韩慧霞¹ 杜虹萱¹ 高元官¹ 徐义生¹

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012; 2. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州, 730050; 3. 华北理工大学矿业工程学院, 唐山, 063210)

摘要 为了解华中高山地区夏季大气 PM_{2.5} 中元素的污染特征, 于2018年6月在湖北省十堰市武当山国家空气质量监测站采集 PM_{2.5} 样品, 利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定样品中18种元素(Na、K、Ca、Mg、Al、Fe、V、Cr、Mo、Cu、Zn、Mn、Ni、As、Se、Cd、Ba和Pb)的浓度, 并探讨了其来源、生态风险和健康风险. 结果表明, 武当山 PM_{2.5} 的日均浓度范围为 5.00—33.65 μg·m⁻³, 平均浓度为 (16.84±7.07) μg·m⁻³; 元素 K、Na、Fe、Ca、Al、Mg 和 Zn 的浓度较高, 7种元素占所分析元素的 97.68% 以上; 富集因子结果表明, Mo、Zn、Pb、Cd 和 Se 的 EF 值高于 100, 可能受周边人为活动排放污染物的区域或长距离传输影响; 主成分-多元线性回归(PCA-MLR)结果表明, PM_{2.5} 中元素主要来自于燃煤和机动车(57.57%)、工业源(22.52%)和地壳(19.91%); 武当山 PM_{2.5} 重金属的生态风险指数极高, 其中 Cd、Se 和 Mo 的潜在生态危害程度极强; 健康风险评估显示, 综合非致癌风险(HI)在儿童和成人中分别为 2.28×10⁻² 和 3.04×10⁻², 均在可接受水平内, 综合致癌风险(CRT)在儿童和成人中分别为 4.45×10⁻⁷ 和 2.37×10⁻⁶, 说明成人存在潜在的致癌风险; Cr 在成人中的致癌风险为 1.88×10⁻⁶, 说明 Cr 在成人中存在潜在的致癌风险, 同种金属对人体的非致癌风险和致癌风险均表现为成人>儿童.

关键词 PM_{2.5}, 元素, 富集因子, 主成分-多元线性回归(PCA-MLR), 生态风险, 健康风险评估.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Pollution characteristics, ecological risk and health risk assessment of PM_{2.5}-bound elemental species at mountain site in summer: A case study of Mt.Wudang

ZHAO Mingsheng^{1,2} HAN Zhiyong² REN Lihong^{1**} LI Gang¹ YANG Xiaoyang¹
ZHAO Gang^{1,3} HAN Huixia¹ DU Hongxuan¹ GAO Yuanguan¹ XU Yisheng¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, China; 3. School of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210, China)

2022年10月20日收稿(Received: October 20, 2022).

* 国家自然科学基金(41705136, 41375133)和中央级公益性科研院所基本科研业务专项(JY-41375133, 2019YSKY-025)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41705136, 41375133) and Central Public Welfare Research Institute Basic Research Business Specia (JY-41375133, 2019YSKY-025).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: renlh@craes.org.cn

Abstract To understand the pollution characteristics of PM_{2.5}-bound elemental species at mountain site in summer, PM_{2.5} samples were collected at the Mt.Wudang National Air Quality Monitoring Station in Shiyan of Hubei Province in June 2018. The concentrations of 18 elements (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, V, Cr, Mo, Cu, Zn, Mn, Ni, As, Se, Cd, Ba and Pb) in PM_{2.5} were determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), and the sources, ecological and health risks were discussed. The results showed that the concentration of PM_{2.5} during observation period at Mt.Wudang were ranged from 5.00 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ to 33.65 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with an average value of (16.84 \pm 7.07) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. K, Na, Fe, Ca, Al, Mg and Zn) was the main elements accounting for 97.68% of all detected elements. The enrichment factor (EF) values showed that the EF values of Mo, Zn, Pb, Cd and Se were higher than 100, which may be affected by the regional or long-range transport of pollutants emitted from human activities. The principal component analysis-multiple linear regression (PCA-MLR) showed that the elements species of PM_{2.5} mainly come from coal burning and motor vehicles (57.57%), industrial production (22.52%) and crustal sources (19.91%). The ecological risk index of heavy metals in PM_{2.5} at Mt.Wudang is extremely high and Cd, Se and Mo have a very high degree of potential ecological damage. The health risk assessment showed that the comprehensive non-carcinogenic risks (HI) were 2.28 $\times 10^{-2}$ and 3.04 $\times 10^{-2}$ for children and adults, respectively, which are within the acceptable level. The comprehensive carcinogenic risks (CRT) were 4.45 $\times 10^{-7}$ and 2.37 $\times 10^{-6}$ for children and adults, respectively, indicating heavy metal had potential carcinogenic risk for adults. The carcinogenic risk of Cr for adults is 1.88 $\times 10^{-6}$, indicating that Cr has potential carcinogenic risk in adults. The non-carcinogenic risk and carcinogenic risk to human body followed the order of adults > children.

Keywords PM_{2.5}, elements, enrichment factor, principal component analysis-multiple linear regression, ecological risk, health risk assessment.

PM_{2.5} (空气动力当量直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物)是发生雾霾事件的主要原因^[1-2],是各种潜在污染源如汽车尾气、工业生产和煤炭燃烧等排放污染物的混合物^[3-4]. PM_{2.5} 不仅影响大气能见度^[2],而且严重威胁到人类的健康,长期暴露于细颗粒物污染会增加呼吸道、心血管和肾脏疾病的风险^[1,5],尤其是 PM_{2.5} 中具有病理学和毒性的重金属元素,如 Cr、As、Cd 和 Ni 等对人体具有一定的致癌作用^[6],过度积累会导致人体出现一系列疾病^[7-8]. 随着经济的快速发展,中国的空气污染,特别是城市区域的空气污染,已经成为严重的环境问题^[7-9],而且城区人为污染源(如机动车排放和化石燃料的燃烧)排放的污染物可通过区域或长距离传输对背景或高山地区的 PM_{2.5} 产生影响^[10].

近年来,国内外对 PM_{2.5} 中元素的污染特征、生态风险和健康风险进行了大量研究^[6,9,11],大多集中在人口密集的城市. 雷文凯等^[6]研究了保定市 PM_{2.5} 中重金属元素的健康风险,其中 As 和 Cr 存在致癌风险,且成人明显高于儿童. 何瑞东等^[9]评价了郑州市大气 PM_{2.5} 中重金属元素的生态风险和健康风险,Cd 元素不仅生态风险极强,而且还存在致癌风险. Zhang 等^[11]对日本北九州 PM_{2.5} 中重金属进行了生态风险和健康风险评估,Se 是生态风险贡献最高的重金属,As 既存在非致癌风险又有致癌风险. 国内在高山和背景地区的研究大多集中在 PM_{2.5} 的质量浓度、化学特征和来源分析^[12-14]. Zhang 等^[15]在夏季对中国青藏高原东北部青海湖景区 PM_{2.5} 的研究,确定了其化学成分和主要来源. 苏彬彬等^[16]研究结果显示武夷山夏季 PM_{2.5} 浓度最低(15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),春季最高(31 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Qie 等^[12]在泰山顶部对 PM_{2.5} 中微量元素的来源解析表明,煤炭燃烧和机动车排放是微量元素的主要排放源. 目前,对高山地区 PM_{2.5} 中重金属的研究较少,特别是针对重金属的生态风险和健康风险评估方面的研究相对较少.

武当山位于湖北省西北部的十堰市,地处鄂、豫、渝、陕交界地带,属华中地区城市群区域大气本底,武当山海拔高度为 1612 m,受到本地污染源的影响较小,主要受长距离输送或区域传输的影响,可以代表华中地区的大气污染的区域背景状况^[16-18]. 本研究于 2018 年夏季在武当山开展 PM_{2.5} 滤膜样品的采集和分析,采用富集因子法探讨 18 种金属元素(Na、K、Ca、Mg、Al、Fe、V、Cr、Mo、Cu、Zn、

Mn、Ni、As、Se、Cd、Ba 和 Pb)的富集程度和污染水平,利用生态风险评估方法(NIRI)和美国环保署(EPA)开发的健康风险评价模型对武当山大气 PM_{2.5} 中元素的潜在生态风险和呼吸吸入途径的健康风险做出评价.通过研究武当山细颗粒物中有毒有害重金属对生态环境和人体健康的影响,可为研究华中地区大气重金属污染特征和健康影响提供科学参考,为华中地区大气重金属风险防控提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 采样点位概况

本研究采样点位于武当山山顶国家空气质量监测站(32°23'N, 111°02'E, 海拔高度 862 m). 武当山位于国家 5A 级景区武当山国家森林公园内. 采样点布设于屋顶 2 层, 离地高度约 6 m, 站点周边视野开阔, 多丘陵和山地, 且森林覆盖率高, 远离当地的重工业排放和其他人为污染源, 能客观反映武当山高山背景区域的大气环境状况.

1.2 样品的采集和分析

武当山高山采样点使用 TH-16A 型天虹四通道环境空气颗粒物智能采样器, 采样滤膜为 Teflon 滤膜(直径为 47 mm, Millipore, America), 采样日期为 2018 年 6 月 3 日至 2018 年 6 月 30 日, 采样时段为每日 10:00 至次日 09:00, 每日采样时长为 23 h, 共采集有效样品数 28 个.

采样前后将滤膜放置在温度为(20±2.5)℃、相对湿度为 50%±5% 的恒温恒湿箱中平衡 48 h, 使用十万分之一分析天平(Sartorius, Germany)称量滤膜质量. 剪取 1/2 滤膜样品置于 30 mL 洗净的聚四氟乙烯消解罐中, 加入消解溶液(0.2 mL HF、2 mL H₂O₂ 和 6 mL HNO₃), 常温预消解 45 min, 按照程序升温进行微波消解(低温升到 120 ℃ 保持 3 min, 持续升温到 170 ℃ 保持 10 min, 最后升到 190 ℃ 保持 50 min). 将消解液移至 PET 瓶, 超纯水定容到 100 mL. 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7800, America)测定样品中 18 种元素(K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、V、Cr、Mo、Cu、Zn、Mn、Ni、As、Se、Cd、Ba 和 Pb)的含量^[19]. 每 10 个样品进行 1 个空白膜, 平行样品和标准样品分析. 平行样品分析需保证相对误差小于 20%, 标准样品回收率控制在 80%—120% 之间, 以减小误差对实验的影响.

1.3 数据分析方法

1.3.1 富集因子评价

富集因子法是一种广泛用于研究 PM_{2.5} 中元素的富集程度以及确定其来源是自然源还是人为源的方法^[9,11]. 富集因子(EF_i)的计算公式^[11]为:

$$EF_i = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{ref}}\right)_{PM_{2.5}}}{\left(\frac{C_i}{C_{ref}}\right)_{soil}} \quad (1)$$

式中, C_i 为研究元素的实测浓度, C_{ref} 为参比元素的背景浓度, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $(C_i/C_{ref})_{PM_{2.5}}$ 和 $(C_i/C_{ref})_{soil}$ 分别为 PM_{2.5} 样品和土壤背景中研究元素与参比元素的比值; 由于 Al 在 PM_{2.5} 中普遍存在, 性质比较稳定, 且人为污染较小, 故本研究以 Al 为参比元素. 土壤背景中各元素浓度采用中国环境土壤背景值中的湖北省 A 层土壤元素背景值^[20].

若元素 EF 值大于 1000, 说明这些元素为超富集水平, 主要来自人为源; 若元素 EF 值在 100—1000 之间, 表明这些元素为高度富集, 且主要来自人为源; 若 EF 值在 10—100 之间, 为中度富集水平, 表明这些元素主要来自包括地壳源和人为源在内的混合源, 且人为源是主要的污染源; 若 EF 值小于 10, 为无富集或轻度富集, 可认为该元素的来源是土壤或地壳源.

1.3.2 主成分-多元线性回归分析

利用 SPSS 26.0 统计软件对 PM_{2.5} 中的元素组成和来源进行主成分-多元线性回归(PCA-MLR)分析. 主成分分析是利用“降维”的方法, 压缩变量维数, 将多个变量线性变换, 分析多个变量之间的关系, 将几个密切的变量归为同一类, 同一类变量为一个因子, 达到用较少的几个因子反映大量原始数据信

息的目的^[21]. 多元线性回归的目的是在源识别的基础上, 通过最小二乘法多元线性回归, 进一步确定不同污染源的贡献率^[2,21].

1.3.3 潜在生态风险评价

综合风险指数(NIRI)是一种新的生态风险评价方法, 该方法既考虑了重金属元素的毒性响应因子, 又可灵活的应对重金属数量的变化^[22]. 综合风险指数可以更准确地评价多种重金属的综合效应, 并区分不同重金属的影响. NIRI 的计算公式如下^[22]:

$$E_r^i = T_r^i \times \frac{C_i}{S_i} \quad (2)$$

$$\text{NIRI} = \sqrt{\frac{E_{r\max}^2 + E_{r\text{average}}^2}{2}} \quad (3)$$

式中, E_r^i 是重金属 i 的潜在生态风险因子; T_r^i 是重金属 i 的毒性响应因子, 元素 Cd、Mo、Pb、As、Zn、Cu、V、Cr、Ni 和 Se 的毒性响应因子^[11], 分别为 30、18、5、10、1、5、2、2、5 和 1; C_i 为元素 i 的浓度或含量, S_i 为元素 i 在土壤背景中的浓度或含量, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 或 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $E_{r\max}^2$ 和 $E_{r\text{average}}^2$ 分别是 E_r^i 的最大值和平均值. 潜在生态风险分类^[8-9,22] 如表 1 所示.

表 1 潜在生态风险分级

Table 1 Classification criteria of the potential ecological risk index

NIRI	E_r^i	风险等级 Risk level
$\text{NIRI} \leq 40$	$E_r^i \leq 40$	低风险 Low risk
$40 < \text{NIRI} \leq 80$	$40 < E_r^i \leq 80$	中等风险 Medium risk
$80 < \text{NIRI} \leq 160$	$80 < E_r^i \leq 160$	较高的风险 Higher risk
$160 < \text{NIRI} \leq 320$	$160 < E_r^i \leq 320$	高风险 High risk
$\text{NIRI} > 320$	$E_r^i > 320$	极高风险 Extremely high risk

1.3.4 健康风险评价

根据美国 EPA 开发的健康风险评估模型对 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属进行健康风险评估. 考虑到行为和呼吸系统的差异, 将人群分为儿童和成人两组^[11,23]. 重金属主要通过呼吸吸入、手口摄入和皮肤接触影响人体健康^[9], 由于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物粒径较小, 主要通过呼吸吸入进入人体, 并对人体健康产生影响, 故本文主要探究 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属以呼吸吸入途径对人体健康产生的非致癌风险(HQ)和致癌风险(CR). 非致癌风险评估主要针对 As、Cu、Zn、Pb、Cd、V、Ni、Cr、Mo 和 Se 元素, 其中, 对 As、Pb、Cd、Cr 和 Ni 元素进行致癌风险评估. 健康风险评估中, Cr 为六价铬, 其浓度计算为总铬的七分之一^[11,23].

呼吸途径暴露量计算公式如下^[11,24]:

$$\text{EC} = C_{\text{inh}} \times \frac{\text{ET} \times \text{Ef} \times \text{ED}}{\text{AT}_n} \quad (4)$$

式中, EC 为由呼吸吸入的接触浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; C_{inh} 为重金属元素在颗粒物中的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 公式中其他参数的含义和取值如表 2 所示^[11].

非致癌风险(HQ)和致癌风险(CR)的计算公式如下^[11]:

$$\text{HQ} = \frac{\text{EC}}{\text{Rf}C_i \times 1000} \quad (5)$$

$$\text{CR} = \text{EC} \times \text{IUR} \quad (6)$$

综合非致癌风险(HI)和综合致癌风险(CRT)的计算公式分别为:

$$\text{HI} = \sum \text{HQ}_i \quad (7)$$

$$CRT = \sum CR_i \quad (8)$$

式中, RfC_i 和 IUR 分别为吸入参考浓度和吸入单位风险, 参数取值如表 3 所示^[11]. 当 $HQ > 1$ 或 $HI > 1$ 时, 存在非致癌风险; 而当 $HQ \leq 1$ 和 $HI \leq 1$ 时, 无非致癌风险. 当 $CR(CRT) > 10^{-4}$ 时, 认为存在致癌风险; 当 $10^{-6} \leq CR(CRT) \leq 10^{-4}$ 时, 认为具有潜在致癌风险; 当 $CR(CRT) < 10^{-6}$ 时, 认为不存在致癌风险^[25].

表 2 重金属健康风险评价计算参数含义和取值

Table 2 Definitions and values of calculated parameters for health risk assessment of heavy metals

参数 Parameter	符号 Notation	单位 Unit	儿童 Children	成人 Adults
暴露时间 Exposure time	ET	$h \cdot d^{-1}$	24	24
暴露频率 Exposure frequency	Ef	$d \cdot a^{-1}$	180	180
暴露年限 Exposure duration	ED	a	6	24
平均寿命 Average lifetime	AT_n	h	ED × 365 × 24 (非致癌作用 for non-carcinogens) 70 × 365 × 24 (致癌作用 for carcinogens)	ED × 365 × 24 (非致癌作用 for non-carcinogens) 70 × 365 × 24 (致癌作用 for carcinogens)

表 3 重金属参考剂量^[11]

Table 3 Reference doses of heavy metals^[11]

种类 Parameter	$RfC_i / (mg \cdot m^{-3})$	$IUR / ((\mu g \cdot m^{-3})^{-1})$
Pb	3.52×10^{-3}	0.000012
As	1.50×10^{-5}	0.0043
Cr	1.00×10^{-4}	0.084
Ni	9.00×10^{-5}	0.00026
Cd	1.5×10^{-5}	0.0018
Se	2.00×10^{-2}	—
Mo	4.00×10^{-4}	—
Zn	3.01×10^{-1}	—
Cu	4.02×10^{-2}	—
V	1.00×10^{-4}	—

“—”表示没有相关数据. “—” indicates no relevant data.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 及元素浓度水平特征

采样期间, 武当山 PM_{2.5} 的日均浓度范围为 5.00—33.65 $\mu g \cdot m^{-3}$, 平均浓度为 (16.84 ± 7.07) $\mu g \cdot m^{-3}$, 均低于我国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中的一级标准(日均值 35 $\mu g \cdot m^{-3}$). 武当山浓度值远低于长江三角洲(南京 122.50 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2003 年)^[26]和珠江三角洲区域主要城市(深圳 47.10 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2002 年; 珠海 31.00 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2002 年)^[27], 略低于海西城市群^[2](28.24 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2011 年). 与国内其它山区对比, 武当山 PM_{2.5} 的日均浓度远低于泰山^[28](123.10 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2006 年)、庐山^[13](55.20 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2011 年)、长白山^[29](38.80 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2007 年)和鼎湖山(30.80 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2006), 略高于九仙山^[30](14.41 $\mu g \cdot m^{-3}$, 2011 年), 说明武当山 PM_{2.5} 污染较小.

表 4 列出了 PM_{2.5} 中 18 种无机元素的浓度及其他高山地区研究结果. 武当山 PM_{2.5} 中 18 种元素之和占 PM_{2.5} 浓度的 10.24%, 说明无机元素是 PM_{2.5} 的重要组成部分, 其中, 元素 K、Na、Fe、Ca、Al、Mg 和 Zn 的浓度较高, 这 7 种元素占所分析元素的 97.68% 以上. PM_{2.5} 中地壳元素(K、Na、Fe、Ca、Al 和 Mg)的浓度范围为 (1136.87—3196.06) $ng \cdot m^{-3}$, 其浓度之和占无机元素质量分数的 92.56%—

98.15%, 是 $PM_{2.5}$ 中微量元素的 12.45—53.12 倍, 表明地壳元素才是主导元素. 微量元素 (Zn、Pb、Mn、Cu、Ba、Cr、As、Se、V、Ni、Mo 和 Cd) 的质量浓度较低, 浓度范围为 (24.95—134.13) $ng \cdot m^{-3}$, 仅占无机元素质量分数的 1.85%—7.44%, 12 种重金属在 $PM_{2.5}$ 中的浓度大小顺序为: Zn>Pb>Mn>Cu>Ba>Cr>As>Se>V>Ni>Mo>Cd, 其中, Se、Cd、Pb、Zn 和 Mo 分别为湖北省土壤背景值的 316.84、167.25、33.81、19.58、19.81 倍^[20]. 结果与在海西城市群^[2]和西安市^[31]的研究结果基本一致, 可以看出, 山区和城区金属元素的浓度大小排序差别不大, 但各元素的浓度和含量之间存在明显差异. 与国内其它山区(泰山^[12]、庐山^[13]、贡嘎山^[14])研究结果对比, 武当山地壳元素浓度之和高于泰山和庐山, 低于贡嘎山, 其中 K 元素在武当山是贡献程度最高的地壳元素, 这与贡嘎山的研究结果一致, 可能受生物质燃烧远距离传输的影响. 武当山微量元素浓度之和低于泰山、庐山和贡嘎山, 其中 Zn 元素均为贡献程度最高的微量元素, 其次为 Pb 元素(庐山除外), Zn 来源复杂, 汽车橡胶磨损^[21]和工业金属冶炼^[32]都可释放一定的 Zn, 而 Pb 是机动车尾气的重要标识物^[2], 说明工业和机动车源的排放对 $PM_{2.5}$ 造成了一定的影响. 综上所述, 武当山 $PM_{2.5}$ 中无机元素, 如 Se、Cd、Pb 和 Zn 等元素不仅来自土壤扬尘和岩石风化等自然源, 还可能受到周边人为排放等区域传输的影响.

表 4 中国不同山地站点微量元素平均浓度($ng \cdot m^{-3}$)

Table 4 Average trace elements concentrations at different mountain sites in China($ng \cdot m^{-3}$)

项目 Parameter	武当山 Mt.Wudang	泰山 ^[12] Mt.Tai	庐山 ^[13] Mt.Lu	贡嘎山 ^[14] Mt.Gongga
高度/m Altitude	862	1534	1165	1600
K	477.84±113.33	145.95	—	498.20
Na	398.47±81.17	340.25	—	211.50
Fe	305.53±104.41	152.07	330.40	224.00
Ca	215.52±82.32	355.48	—	372.80
Al	174.10±125.68	50.65	369.10	295.80
Mg	84.83±43.94	53.31	—	167.80
Zn	27.57±13.07	42.16	274.30	154.60
Pb	15.20±7.76	17.36	65.40	39.40
Mn	7.04±3.25	6.15	24.70	—
Cu	4.27±1.31	3.22	13.20	2.20
Ba	3.71±1.85	6.26	66.00	6.00
Cr	2.78±1.13	1.62	18.20	—
As	1.72±0.73	1.63	22.30	4.30
Se	1.47±0.69	1.20	7.60	—
V	1.40±0.46	0.50	—	0.70
Ni	1.30±0.57	11.17	—	0.90
Mo	0.57±0.27	—	—	—
Cd	0.48±0.19	0.34	2.80	—

注: “—”表示没有相关数据. “—” indicates no relevant data.

2.2 富集因子

图 1 给出了武当山 $PM_{2.5}$ 中 18 种元素的 EF 值, 各个元素的富集因子各不相同, 说明这些元素均不同程度的受人为源和自然源的影响. 其中 Al、Ba、Fe、Mn、Mg 和 V 的 EF 值小于 10, 为无富集或轻度富集水平, 认为这些元素主要来源于地壳, 由土壤或岩石风化进入大气中导致的^[8]; K、Cr、Ni、Ca、Na、As 和 Cu 的 EF 值在 10—100 之间, 表现为中度富集, 表明这些元素受一定的人为活动影响; Mo、Zn 和 Pb 的 EF 值分别为 172.52、179.68 和 312.02, 均大于 100 为高度富集, 受人为污染影响严重, 其中 Pb 被认为是交通污染源的标志元素^[33], Zn 的来源广泛, 包括垃圾焚烧、燃煤燃烧、机动车尾气和工业冶金等^[32,34-35]; Cd 和 Se 的 EF 值分别为 1551.09 和 3138.49, 均大于 1000 为超富集水平, 受强烈的人为污染影响, 与胡月琪等^[35]的研究结果一致. As 和 Cd 主要来源于燃煤活动^[7], 而 Se 在煤矿石中的富集

系数很高^[21], 同时 Se 元素也是燃煤烟尘的特征元素^[35,36].

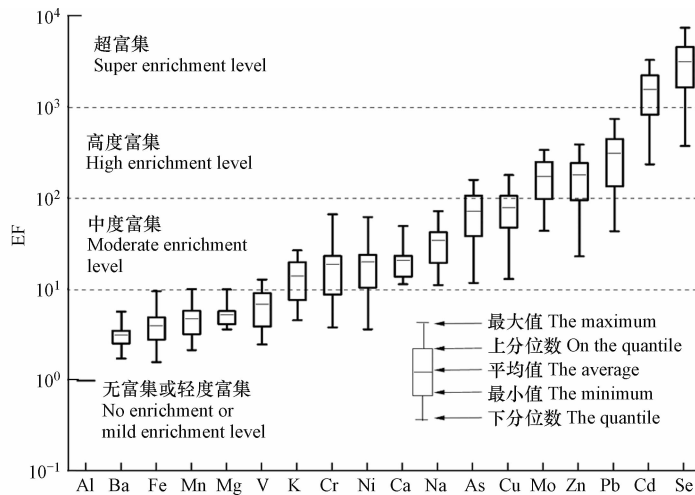


图 1 武当山金属元素的富集因子值

Fig.1 Enrichment factor values of metal elements in Mt.Wudang

2.3 PCA-MLR 模型分析

表 5 为武当山 PM_{2.5} 中元素 PCA-MLR 模型分析结果. 从表 5 中可知, 通过 PCA 模型可以提取出 3 个因子与 PM_{2.5} 中无机元素的污染源关系密切. 3 个主要因子的因子载荷累积方差贡献率为 80.07%, 能反映数据表中的绝大部分信息.

表 5 PM_{2.5} 中元素 PCA-MLR 结果

Table 5 Results of PCA-MLR of elements in PM_{2.5}

元素 Elements	F1	F2	F3
Na	0.694	0.110	-0.402
Mg	0.977	0.039	-0.080
Al	0.981	-0.059	-0.030
K	0.73	-0.047	0.418
Ca	0.935	0.120	0.025
Mn	0.803	0.434	0.340
Fe	0.813	0.325	0.135
Ba	0.893	0.183	0.189
V	0.626	0.374	0.332
Mo	0.575	0.494	0.169
Cr	0.136	0.815	0.094
Ni	0.098	0.889	0.029
Cu	0.192	0.778	0.478
Zn	0.182	0.770	0.424
Se	0.035	0.596	0.525
As	0.067	0.425	0.780
Cd	0.107	0.167	0.931
Pb	0.074	0.202	0.914
方差贡献率/% Variance contribution rate	48.43	22.68	8.96
来源 Sources	地壳 Crustal sources	工业源 Industrial production	燃煤和机动车 Coal burning and motor vehicles
污染源贡献率/% Contribution rate of pollution sources	19.91	22.52	57.57

注: 表中黑体字为影响较大的因子载荷(>0.60). Bold letters in the table for influential factor loading(>0.60).

主成分 1 中 Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Ba 和 V 载荷系数较高 (>0.60), 其中 K、Na、Fe、Ca、Mn、Al 和 Mg 为典型的地壳元素^[37], 且 Al、Ba、Fe、Mn、Mg 和 V 的富集因子显示为无富集或轻度富集水平, V 元素含量均值低于湖北省 A 层土壤背景值, 说明受人为活动影响较小, 因此, 推断主成分 1 为地壳, 贡献率为 19.91%. 主成分 2 中载荷系数高于 0.60 的元素为 Cr、Ni、Cu 和 Zn, 富集因子显示 Cr、Ni 和 Cu 为中度富集, Zn 为高度富集, Cr 和 Ni 同时是有色金属冶炼的标识物^[38], Cu 和 Zn 是工业排放的主要标识物^[2,39], 主要来自工业金属冶炼^[32,40], 虽然采样点区域不存在金属冶炼厂等工业排放源, 但由于受远距离大气传输或区域传输的影响^[9,41], 可能导致 Cr、Ni、Cu 和 Zn 的累积, 因此把主成分 2 归类为工业源, 贡献率为 22.52%. 主成分 3 中 As、Cd 和 Pb 的载荷系数分别为 0.780、0.931 和 0.914, 其中 As 和 Pb 既是机动车尾气的重要标识物^[2,42], 也是燃煤源的标识物^[40,43], 且汽车内部的磨损也会释放一定量的 Pb^[21], Cd 作为主要杂质存在于汽车轮胎和润滑油中^[44], 采样点周边无明显人为污染源, 说明区域传输对武当山大气的影响较大, 因此主成分 3 认定为燃煤和机动车的混合源, 贡献率为 57.57%. 综上所述, 武当山大气 $PM_{2.5}$ 中的无机元素主要受燃煤和机动车源以及工业源的影响.

2.4 潜在生态风险分析

$PM_{2.5}$ 中的重金属会对周边的生态环境存在一定的风险^[9]. 图 2 为武当山 $PM_{2.5}$ 中 10 种重金属的潜在风险指数评价结果和每个风险水平的统计百分比. $PM_{2.5}$ 中 10 种重金属的潜在生态风险强度顺序为 $Cd > Mo > Se > Pb > As > Cu > Zn > Ni > Cr > V$, 其中 Zn、Ni、Cr 和 V 的潜在生态风险指数 (E_i^p) 均小于 40, 潜在生态危害程度比较轻, 贡献程度忽略不计. Cu、As 和 Pb 的 E_i^p 值分别为 48、81 和 171, 生态潜在危害程度分别为中度、较高和高风险, 其中 Pb 具有 43% 的高风险和 57% 的低风险, As 具有 43% 的较高风险和 57% 的中等风险. 对于 Se 和 Mo 来说, E_i^p 值分别为 353 和 390, 大于 320, 表明存在极高的潜在生态危害, 该结果与日本北九州^[11] 的研究结果一致, 其中 Se 和 Mo 分别具有 50% 和 61% 的极高风险, 43% 和 39% 的高风险. Cd 的潜在生态风险指数 (E_i^p) 最高, 为 5437, 远高于 320, 为 100% 的极高风险水平, 说明 Cd 的潜在生态危害程度极强, 这与北京 (7977)^[8]、黄石市 (5962)^[45] 和郑州 (70420)^[9] 的研究结果一致. 武当山潜在生态风险指数 NIRI 为 3872, 远远大于 320, 生态风险指数极强, 应当引起重视.

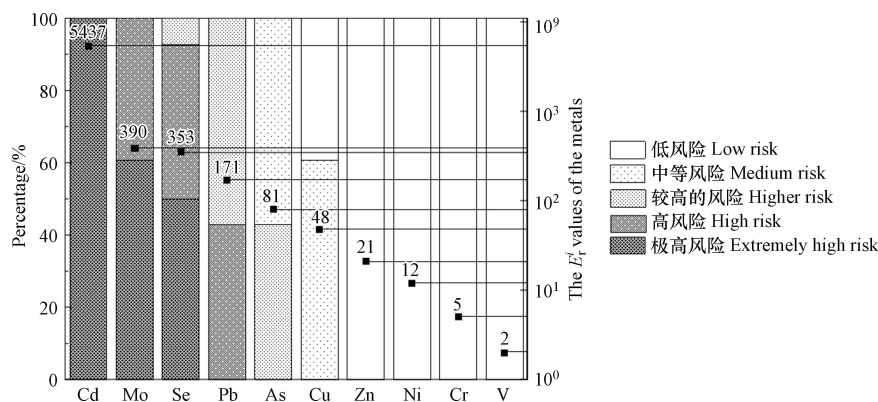


图 2 武当山金属元素潜在生态风险

Fig.2 Potential ecological risk of metal elements in Mt. Wudang

2.5 健康风险评价

$PM_{2.5}$ 中污染严重的重金属在对生态环境存在风险的同时, 对人体也会造成一定的危害^[32,41]. 图 3 为儿童和成人通过呼吸吸入暴露途径下的非致癌风险值 (HQ). 10 种单因子重金属非致癌风险 (HQ) 顺序依次为: $As > Cd > Ni > V > Pb > Cr > Mo > Cu > Zn > Se$, 单因子重金属 HQ 值均低于可接受水平 ($HQ=1$), 说明 10 种重金属均无非致癌风险; As 的非致癌风险最高, 但也在可接受水平内, 该结果与北京^[46] 和日本北九州^[11] 的研究结果一致. 同种金属单因子对人体的非致癌风险 (HQ) 均表现为: 成人 $>$ 儿童, 且综合非致癌风险 (HI) 在儿童和成人中也表现为成人高于儿童, 该结果与成人户外暴露时长普遍高于儿童^[2], 重金属在成人中的累积水平相对更高有关, 且重金属在人体中与靶器官之间的敏感性也存在差异^[11,47]. 综合非致癌风险 (HI) 在儿童和成人中分别为 2.28×10^{-2} 和 3.04×10^{-2} , 均在可接受水平内, 说明武当山儿童和成人均无非致癌风险.

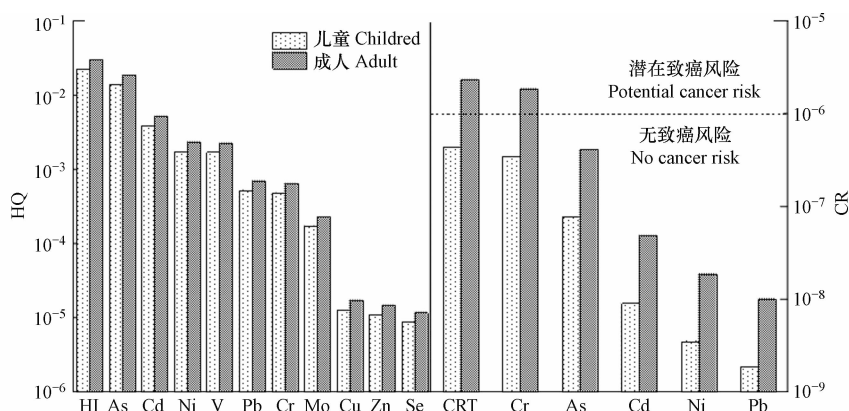


图3 武当山重金属非致癌风险和致癌风险

Fig.3 Non-carcinogenic risk and carcinogenic risk of heavy metals in Mt.Wudang

图3中儿童和成人在呼吸吸入暴露途径下的致癌风险结果显示,单因子重金属致癌风险(CR)顺序依次为:Cr>As>Cd>Ni>Pb,其中, Cr元素致癌风险最高,与在嘉峪关市^[32]、兰州、西安、洛阳和乌鲁木齐^[48]的研究结果一致, Cr在成人中的致癌风险为 1.88×10^{-6} ,存在潜在的致癌风险,在儿童中为 3.52×10^{-7} ,无致癌风险.同种金属对人体的致癌风险(CR)表现为:成人>儿童.综合致癌风险(CRT)在儿童和成人中分别为 4.45×10^{-7} 和 2.37×10^{-6} ,成人高于儿童,且成人CRT值在 10^{-6} — 10^{-4} 之间,成人存在潜在的致癌风险,儿童CRT值低于 10^{-6} ,不存在致癌风险.

3 结论(Conclusion)

(1)2018年夏季武当山PM_{2.5}的日均浓度范围为5.00—33.65 μg·m⁻³,18种元素之和占PM_{2.5}浓度的10.24%,说明无机元素是PM_{2.5}的重要组成部分,其中地壳元素(K、Na、Fe、Ca、Al和Mg)的平均浓度为(1136.87—3196.06)ng·m⁻³,占无机元素质量分数的92.56%—98.15%.微量元素的浓度大小顺序为:Zn>Pb>Mn>Cu>Ba>Cr>As>Se>V>Ni>Mo>Cd,浓度范围为(24.95—134.13)ng·m⁻³,仅占无机元素质量分数的1.85%—7.44%.

(2)富集因子表明,无机元素中Al、Ba、Fe、Mn、Mg和V为无富集或轻度富集水平,认为这些元素主要来源于地壳.K、Cr、Ni、Ca、Na、As和Cu表现为中度富集,表明这些元素受一定的人为活动影响.Mo、Zn和Pb的EF值分别为172.52、179.68和312.02,为高度富集,受人为污染影响严重.Cd和Se的EF值分别为1551.09和3138.49,为超富集水平,受强烈的人为污染影响.

(3)主成分-多元线性回归(PCA-MLR)解析出PM_{2.5}中18种无机元素主要有3种主要来源,即燃煤和机动车混合源、工业源和地壳,贡献率分别为57.57%、22.52%和19.91%.

(4)武当山有毒金属元素的单因子生态风险排序为Cd>Mo>Se>Pb>As>Cu>Zn>Ni>Cr>V,Cd的潜在生态风险指数(E_i^p)最高,为5437,远高于320,说明Cd的潜在生态危害程度极强.多元素生态风险指数NIRI为3872,远远大于320,说明武当山生态风险极强.

(5)武当山有毒金属对人体的非致癌风险中,单因子重金属非致癌风险(HQ)顺序依次为:As>Cd>Ni>V>Pb>Cr>Mo>Cu>Zn>Se,10种重金属均无非致癌风险,综合非致癌风险(HI)在儿童和成人中分别为 2.28×10^{-2} 和 3.04×10^{-2} ,均在可接受水平内,说明武当山儿童和成人均无非致癌风险.单因子重金属致癌风险(CR)顺序依次为:Cr>As>Cd>Ni>Pb, Cr在成人中的致癌风险为 1.88×10^{-6} ,存在潜在的致癌风险,综合致癌风险(CRT)在儿童和成人中分别为 4.45×10^{-7} 和 2.37×10^{-6} ,说明成人存在潜在的致癌风险.同种金属对人体的非致癌风险和致癌风险均表现为:成人>儿童.

参考文献 (References)

[1] WANG W J, CHEN C, LIU D, et al. Health risk assessment of PM_{2.5} heavy metals in County units of Northern China based on Monte

- Carlo simulation and APCS-MLR[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 843: 156777.
- [2] 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).
- [3] KONG L W, TAN Q W, FENG M, et al. Investigating the characteristics and source analyses of PM_{2.5} seasonal variations in Chengdu, Southwest China[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125267.
- [4] FENG J L, YU H, MI K, et al. One year study of PM_{2.5} in Xinxiang City, North China: Seasonal characteristics, climate impact and source[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 154: 75-83.
- [5] COPAT C, CRISTALDI A, FIORE M, et al. The role of air pollution (PM and NO₂) in COVID-19 spread and lethality: A systematic review[J]. *Environmental Research*, 2020, 191: 110129.
- [6] 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 等. 保定地区 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, 2021, 42(1): 38-44.
LEI W K, LI X R, ZHANG L, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} collected in Baoding [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 38-44(in Chinese).
- [7] 庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 等. 昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险 [J]. 环境科学, 2022, 43(1): 180-188.
PANG X C, HAN X Y, SHI J W, et al. Pollution characteristics and health risk of heavy metals in fugitive dust around Zhaotong City[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 180-188(in Chinese).
- [8] 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价 [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).
- [9] 何瑞东, 张铁舜, 陈永阳, 等. 郑州市某生活区大气 PM_{2.5} 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_{2.5} in a living area of Zhengzhou City [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 4774-4782(in Chinese).
- [10] WU Z H, LIU F W, FAN W H. Characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} at mount Wutai Buddhism scenic spot, Shanxi, China[J]. *Atmosphere*, 2015, 6(8): 1195-1210.
- [11] ZHANG X, ETO Y, AIKAWA M. Risk assessment and management of PM_{2.5}-bound heavy metals in the urban area of Kitakyushu, Japan[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148748.
- [12] QIE G H, WANG Y, WU C, et al. Distribution and sources of particulate mercury and other trace elements in PM_{2.5} and PM₁₀ atop Mount Tai, China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 215: 195-205.
- [13] LI T, WANG Y, LI W J, et al. Concentrations and solubility of trace elements in fine particles at a mountain site, Southern China: Regional sources and cloud processing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(15): 8987-9002.
- [14] YANG Y J, WANG Y S, WEN T X, et al. Elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ at mount Gongga in China during 2006[J]. *Atmospheric Research*, 2009, 93(4): 801-810.
- [15] ZHANG N N, CAO J J, LIU S X, et al. Chemical composition and sources of PM_{2.5} and TSP collected at Qinghai Lake during summertime[J]. *Atmospheric Research*, 2014, 138: 213-222.
- [16] 苏彬彬, 刘心东, 陶俊. 华东区域高山背景点 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 背景值及污染特征 [J]. 环境科学, 2013, 34(2): 455-461.
SU B B, LIU X D, TAO J. Characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in mountain background region of East China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2): 455-461(in Chinese).
- [17] 魏雅, 林长城, 胡清华, 等. 福建九仙山大气 PM₁₀ 及部分化学组成的季节变化 [J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4077-4083.
WEI Y, LIN C C, HU Q H, et al. Seasonal variations in PM₁₀ and associated chemical species in Jiuxian Mountain in Fujian Province [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4077-4083(in Chinese).
- [18] LI Y F, GAO R, XUE L K, et al. Ambient volatile organic compounds at Wudang Mountain in Central China: Characteristics, sources and implications to ozone formation[J]. *Atmospheric Research*, 2020, 250: 105359.
- [19] HJ657—2013 空气和废气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法 [S].
HJ657—2013 Ambient air and stationary source emission - Determination of metals in ambient particulate matter - Inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS) (in Chinese).
- [20] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
WEI F S, CHEN J S, WU Y Y. China's soil element background value [M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990(in Chinese).
- [21] 刘威杰, 石明明, 程铖, 等. 夏季大气 PM_{2.5} 中元素特征及源解析: 以华中地区平顶山-随州-武汉为例 [J]. 环境科学, 2020, 41(1): 23-30.
LIU W J, SHI M M, CHENG C, et al. Characteristics and sources of elements in PM_{2.5} during summer for three typical cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, central China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 23-30(in Chinese).

- [22] MEN C, LIU R M, XU L B, et al. Source-specific ecological risk analysis and critical source identification of heavy metals in road dust in Beijing, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121763.
- [23] DAHMARDEH BEHROOZ R, KASKAOUTIS D G, GRIVAS G, et al. Human health risk assessment for toxic elements in the extreme ambient dust conditions observed in Sistan, Iran[J]. *Chemosphere*, 2020, 262: 127835.
- [24] 国家卫生健康委员会. 大气污染人群健康风险评估技术规范: WS/T 666—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
National Health Commission of the People's Republic of China. Technical specifications for health risk assessment of ambient air pollution: WS/T 666—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019(in Chinese).
- [25] 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 等. 华中地区冬季灰霾天气下PM_{2.5}中重金属污染特征及健康风险评估: 以湖北黄冈为例[J]. *环境科学*, 2021, 42(10): 4593-4601.
LI X Y, MAO Y, CHEN Z L, et al. Characteristics and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} under winter haze conditions in central China: A case study of Huanggang, Hubei Province[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(10): 4593-4601(in Chinese).
- [26] 樊曙先, 樊建凌, 郑有飞, 等. 南京市市区与郊区大气PM_{2.5}中元素含量的对比分析[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(2): 146-150.
FAN S X, FAN J L, ZHENG Y F, et al. Compared analysis of element content in atmospheric PM_{2.5} in Nanjing urban and suburban area[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(2): 146-150(in Chinese).
- [27] LAI S C, ZOU S C, CAO J J, et al. Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2007, 19(8): 939-947.
- [28] DENG C, ZHUANG G, HUANG K, et al. Chemical characterization of aerosols at the summit of mountain Tai in central East China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(14): 7319-7332.
- [29] LI L, WANG W, FENG J L, et al. Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forests in Eastern China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3): 405-412.
- [30] NIU Z C, WANG S, CHEN J S, et al. Source contributions to carbonaceous species in PM_{2.5} and their uncertainty analysis at typical urban, peri-urban and background sites in southeast China[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 107-114.
- [31] 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).
- [32] 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估: 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).
- [33] WANG S, CAI L M, WEN H H, et al. Spatial distribution and source apportionment of heavy metals in soil from a typical County-level City of Guangdong Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 92-101.
- [34] 陈江, 费勇, 马鑫雨, 等. 燃煤与垃圾焚烧飞灰中细颗粒物PM_{2.5}的重金属元素风险评估[J]. *中国粉体技术*, 2016, 22(2): 104-107.
CHEN J, FEI Y, MA X Y, et al. Risk assessment on heavy metal elements of fine particulate matter PM_{2.5} in fly ash origin from coal and waste incineration[J]. *China Powder Science and Technology*, 2016, 22(2): 104-107(in Chinese).
- [35] 胡月琪, 郭建辉, 张超, 等. 北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3924-3934.
HU Y Q, GUO J H, ZHANG C, et al. Pollution characteristics and potential ecological risks of heavy metals in road dust in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 3924-3934(in Chinese).
- [36] 王珍, 郭军, 陈卓. 贵阳市PM_{2.5}主要污染源成分谱分析[J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(2): 346-351.
WANG Z, GUO J, CHEN Z. Analysis of the source componential spectrum of PM_{2.5} emission in Guiyang[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, 16(2): 346-351(in Chinese).
- [37] YANG Z P, LU W X, LONG Y Q, et al. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 108(1): 27-38.
- [38] XU L L, YU Y K, YU J S, et al. Spatial distribution and sources identification of elements in PM_{2.5} among the coastal city group in the Western Taiwan Strait region, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 442: 77-85.
- [39] CHEN P F, BI X H, ZHANG J Q, et al. Assessment of heavy metal pollution characteristics and human health risk of exposure to ambient PM_{2.5} in Tianjin, China[J]. *Particology*, 2015, 20: 104-109.
- [40] ZHANG N N, CAO J J, XU H M, et al. Elemental compositions of PM_{2.5} and TSP in Lijiang, southeastern edge of Tibetan Plateau during pre-monsoon period[J]. *Particology*, 2013, 11(1): 63-69.
- [41] 王申博, 余飞, 燕启社, 等. 典型背景区大气颗粒物中元素粒径分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(6): 133-140.
WANG S B, YU F, YAN Q S, et al. Size distributions of elements in atmospheric particulates of the typical background region[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 40(6): 133-140(in Chinese).

- [42] SONG Y, XIE S D, ZHANG Y H, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 372(1): 278-286.
- [43] ZHANG K, CHAI F H, ZHENG Z L, et al. Size distribution and source of heavy metals in particulate matter on the lead and zinc smelting affected area[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 188-196.
- [44] 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 等. 天津市春季道路降尘 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的元素特征 [J]. 环境科学, 2018, 39(3): 990-996.
WANG S B, JI Y Q, LI S L, et al. Characteristics of elements in PM_{2.5} and PM₁₀ in road dust fall during spring in Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3): 990-996(in Chinese).
- [45] 虎彩娇, 成海容, 李锦伦, 等. 黄石市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中元素特征及重金属生态风险评价 [J]. 环境化学, 2018, 37(1): 138-145.
HU C J, CHENG H R, LI J L, et al. Characteristics of elements and ecological risk assessment of heavy metals in PM₁₀ and PM_{2.5} in Huangshi[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(1): 138-145(in Chinese).
- [46] 周安琪, 刘建伟, 周旭, 等. 北京大气 PM_{2.5} 载体金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 [J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2595-2603.
ZHOU A Q, LIU J W, ZHOU X, et al. Concentrations, sources, and health risks of PM_{2.5} carrier metals in the Beijing urban area and suburbs[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2595-2603(in Chinese).
- [47] SAH D, VERMA P K, KANDIKONDA M K, et al. Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM₁₀ at Indo-Gangetic site[J]. *Urban Climate*, 2019, 27: 149-162.
- [48] 邢琼予, 戴启立, 毕晓辉, 等. 我国中西部典型城市 PM_{2.5} 中痕量金属的时空分布特征和健康影响 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(2): 574-582.
XING Q Y, DAI Q L, BI X H, et al. Temporal-spatial variation and health effects of trace metals in PM_{2.5} in four central-western cities of China[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(2): 574-582(in Chinese).