

南京市春节前后大气PM_{2.5}中重金属来源及健康风险评估

王伟^{1,2},孔少飞^{1,2,3*},刘海彪^{1,2},严沁^{1,2},银燕^{1,2},张晓茹^{1,2},李旭旭^{1,2} (1.南京信息工程大学,气象灾害预报预警与评估协同创新中心,江苏南京 210044; 2.南京信息工程大学大气物理学院,中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室,江苏南京 210044; 3.中国地质大学(武汉)环境学院,湖北武汉 430074)

摘要: 选择南京某居民区采样点,于2014年春节前后,采集大气PM_{2.5}样品,分析其中的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Sb和Pb等12种金属元素,结合富集因子、聚类分析和主成分分析对其来源进行了探讨,并采用健康风险评估模型对其危害进行评估。结果表明:春节期间大气PM_{2.5}的平均浓度相比春节前上升11.4%,春节后相比春节期间下降31.1%。V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb和Pb的平均浓度相比春节前下降了5.5%(V)~56.7%(Zn)。PM_{2.5}及其携带元素浓度的变化反应了节日前后工厂、机动车排放及烟花燃放等污染源的变化。春节期间Ba平均浓度相比节前增加了16.2倍,而在节后下降了94%,表明节日期间的烟花燃放是Ba的一个重要来源。富集因子和地累积指数分析显示,Cd、Sb、Pb、Cu、Zn、As、Ni和Ba属于重度富集元素,其富集因子范围为21~2259。主成分分析和聚类分析表明,金属冶炼和燃煤、烟花燃放和机动车尾气、工业过程是采样期间重金属的主要来源,贡献率分别为57.5%、12.4%和9.9%。风险评估结果表明致癌性元素(Cr、Co、Ni、As和Cd)的风险指数分别为 2.0×10^{-6} 、 8.9×10^{-9} 、 1.3×10^{-8} 、 1.9×10^{-7} 和 7.7×10^{-9} 。除Cr外,其它值均低于致癌风险阈值范围($10^{-6}\sim 10^{-4}$),处于可接受水平。

关键词: 春节; PM_{2.5}; 重金属; 源解析; 健康风险评估

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2016)07-2186-10

Sources and risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} around 2014 Spring Festival in Nanjing. WANG Wei^{1,2}, KONG Shao-fei^{1,2,3*}, LIU Hai-biao^{1,2}, YAN Qin^{1,2}, YIN Yan^{1,2}, ZHANG Xiao-ru^{1,2}, LI Xu-xu^{1,2} (1.Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3.School of Environment, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China). *China Environmental Science*, 2016,36(7): 2186-2195

Abstract: Daily PM_{2.5} samples were collected around the 2014 Spring Festival (SF) at a suburban site of Nanjing and twelve kinds of heavy elements were analyzed. Sources were identified by enrichment factor (EF), cluster analysis and principal component analysis. Human health risks of heavy metals were assessed. Results showed that during SF, the average mass concentration of PM_{2.5} was 11.4% higher than that for pre-SF period. After the SF, PM_{2.5} concentrations decreased by 31.1%. The mass concentrations of V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb and Pb decreased by 5.5% (V) ~56.7% (Zn), when compared with those for pre-SF period. The variation of PM_{2.5} and associated elements reflected the sources variation of industrial plants, vehicle emission and fireworks burning. The concentration of Ba during SF period was 16.2 times of that for pre-SF period, and then decreased by 94%, indicating firework burning was an important source of it. EF and geoaccumulation index showed that Cd, Sb, Pb, Cu, As, Ni, Ba and Zn are heavily enriched, with the EFs values ranging in 21~2259. Principal component analysis and cluster analysis showed that industrial emissions and coal combustion, fireworks burning and vehicle exhaust, industrial process are the main sources of heavy metals, contributing by 57.5%, 12.4% and 9.9%, respectively. Health risk assessment results indicated that during SF, the risk levels of carcinogenic elements-Cr, Co, Ni, As and Cd were 2.0×10^{-6} , 8.9×10^{-9} , 1.3×10^{-8} , 1.9×10^{-7} and 7.7×10^{-9} , respectively. Except for Cr, the values were below the carcinogenic risk threshold range ($10^{-6}\sim 10^{-4}$), at an acceptable level.

Key words: Spring Festival; PM_{2.5}; heavy metal; source apportionment; health risk assessment

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(41305119,2014-2016);教育部博士点基金(20133228120001);江苏省环保科研课题(20015017)

* 责任作者, 教授, kongshaofei@126.com

春节期间烟花爆竹的大量燃放会造成大气PM_{2.5}浓度的急剧升高,导致空气质量的瞬时恶化,进而危害人体健康.节日期间大气颗粒物的粒径分布和化学组成引起了国内外学者的广泛关注.烟花爆竹的燃放对气溶胶数浓度的影响主要集中在0.11~1.6μm粒径段^[1],对气溶胶表面积浓度的影响主要集中在0.542~1.382μm粒径段^[2],在燃放期间气溶胶数浓度谱为单峰型分布,峰值在100nm粒径处^[3-4].烟花燃放对于大气气溶胶的各种化学组分均产生影响^[5,6,9,11].春节期间烟花燃放是K⁺、Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺的主要来源^[6-8].烟花爆竹燃放也是春节期间大气中含碳物质的重要排放源^[9-10].烟花爆竹的燃放还会导致多环芳烃(PAHs)浓度的升高^[11-14].

对于重金属元素,国内仅苏州^[5]、北京^[15]、沈阳^[16]和南京^[17]等地开展了春节前后重金属浓度变化特征研究.春节期间烟花爆竹燃放会导致Sr、As、Cu、Ba和Pb等重金属元素浓度的升高^[5,15]; Kulshrestha等^[18-19]在印度排灯节期间也观测到类似现象.为增加烟花爆竹燃放时的绚丽程度,在其制作过程中会添加大量火焰着色剂、闪光添加剂,如Cu、Li、Ba和Sr等金属粉末^[5].在燃放过程中释放出来,导致大气中此类重金属元素浓度急剧升高.节日期间大气中重金属浓度除受到烟花爆竹燃放影响外,其它人为源变化对其影响也较大^[17-20].在春节期间受企业工厂放假的影响,以工业排放、煤炭燃烧为主要排放源的重金属元素浓度相比节前有所下降^[16-17,20],而由烟花爆竹燃放产生的重金属元素浓度相比节前明显升高^[5,15].

上述研究仅讨论了春节前后重金属浓度的变化和原因,对人体健康风险的研究较少.大气颗粒物中重金属进入人体后会对人体机能和器官带来严重危害.如人体暴露在高浓度Cd环境下会对肾功能带来严重损伤^[22];Pb的过量摄入会影响人体血液循环系统和神经系统;As会损害人体呼吸道黏膜,诱发呼吸系统疾病,长期暴露在As浓度较高的环境下会引发肺癌和皮肤癌^[23];暴露在重金属浓度高的环境下还会诱发帕金森综合征^[24].基于此,本研究选取南京郊区某居民

区为采样点,对春节前后大气PM_{2.5}中重金属的浓度、来源和健康风险进行分析,以期为春节前后的大气重金属污染防控和健康风险评价提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点设于南京北郊的南京信息工程大学气象楼12楼楼顶(118°71'E,32°21'N),距地高度约62m,为该地区最高建筑物.在其东北和东南方向分布有扬子石化、南京钢铁集团等大型企业,观测点西北、正东、东南和东北方向为居民住宅区.采样时间为2014年1月24日~2月21日,其中1月31日为农历大年初一.仪器为武汉天虹TH-150C中流量采样器,配备2.5μm切割头.采样开始时间为每天08:00,采样流速为100L/min,连续采集24h,使用直径90mm的聚丙烯纤维滤膜.

1.2 样品分析

表1 ICP-MS方法的准确度
Table 1 Accuracy of ICP-MS method

元素	平均值(μg)	标准值(μg)	标准偏差(μg)	RSD(%)
V	59	62	2.3	4
Mn	541.2	510	16	3
Co	9.2	8.7	0.2	2
Ni	20.5	19.4	1.5	7.4
Cu	17	16.3	1.2	7
Zn	43.5	42	1.36	3.2
As	12.8	13.7	0.86	6.7
Cd	0.08	0.1	0.006	8.2
Sb	1.2	1.3	0.08	6.6
Pb	18.8	20	1.4	7.2
Cr	49.5	47	1.8	3.6

采样前将聚丙烯纤维滤膜置于60℃的烘箱中烘2h,再将其放置于恒温恒湿的条件下平衡干燥24h,采用瑞士Mettler-Toledo MX5型微量天平进行称重,精度为10⁻⁵g,膜称重后置于冰箱低温保存.分析时将滤膜取出剪碎后置于100mL聚四氟乙烯烧杯中,用移液管移取5mL硝酸溶液(pH=5.6),后用塑料管加入一滴(0.05mL)40%氢氟酸(pH=5.3),使样品完全浸没于萃取溶液中,盖上烧杯盖,再将溶液置于控温电热板上,设定温度

为 220℃,加热回流 2h 后将其蒸干,再用 5mL 的稀盐酸浸取,最后将其移入到塑料比色管(10mL)中,用纯水稀释至标线处,摇匀待分析.采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Agilent-7500a)对处理好的样品溶液进行元素测定.测定分析的元素包括 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb、Ba 和 Pb.为检测仪器分析结果的准确性,选择地球化学一级标准物质 GSS2,分别称取 12 份样品,按样品分析步骤制备后测定标准物质重金属元素浓度.表 1 为 ICP-MS 方法的准确度.所测元素相对标准偏差(RSD)均低于 10%,分析方法偏差较小.

1.3 数据分析

1.3.1 富集因子 富集因子是定量评价元素富集程度的重要指标,根据其值分析元素的来源.计算公式如下:

$$EF = (C_i / C_n)_{\text{环境}} / (C_i / C_n)_{\text{背景}} \quad (1)$$

式中:EF 是元素 i 的富集因子, C_i 指环境中元素 i 的浓度或者是元素 i 的土壤背景值, C_n 指环境中的参比元素浓度或者是参比元素的土壤背景值.元素 i 的富集因子越高,元素 i 受人为源的影响越大,受自然源的影响越小.若 $EF_i < 10$,表明元素 i 主要来自地壳;若 $10 \leq EF_i \leq 100$,表明元素 i 轻微富集,受到人为活动影响;若 $EF_i > 100$,表明元素 i 严重富集,明显受到人为活动影响^[25].本研究中 V、Mn、Pb、Cu、Ni、Cr、Co、Zn、Cd 和 Sb 背景值来自于南京城市土壤背景值^[26],Fe、As 和 Ba 背景值来自于中国土壤背景值^[27].

表 2 地累积指数污染程度分级

Table 2 Contamination level for different geoaccumulation index

I_{geo}	<0	[0,1)	[1,2)	[2,3)	[3,4)	[4,5)	≥5
级数	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	较轻	轻	较重	重	重	极重

1.3.2 地累积指数 地累积指数是研究重金属元素在沉积物、土壤和大气颗粒物中污染程度的重要指标.其公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \text{Log}_2 [C_i / (k \cdot B_i)] \quad (2)$$

式中: I_{geo} 是元素的地累积指数, C_i 指污染元素 i 的实测丰度值, B_i 是指元素 i 在土壤中的丰度值, k 值是考虑到各地背景值的不同而设定的系数,一般设定为 1.5,元素地累积指数分级与污染程度的关系如表 2^[28].

1.4 重金属健康风险评价

表 3 呼吸途径的健康风险评价参数

Table 3 Parameters for health risk assessment through inhalation pathway

参数	参数含义	成人取值	儿童取值
InhR (m^3/d)	呼吸速率	12.85	7.6
BW (kg)	平均体重	62.7	15
EF (d/a)	暴露频率	350	350
ED (a)	暴露年限	30	6
AT 致癌 (d)	平均暴露时间	$70 \times 365 = 25550$	$70 \times 365 = 25550$
AT 非致癌 (d)	平均暴露时间	$30 \times 365 = 10950$	$6 \times 365 = 10950$

大气中的重金属主要是通过皮肤接触、手口摄食以及呼吸吸入这 3 种途径进入人体,危害人体健康.本研究主要考虑通过呼吸吸入的颗粒物中重金属对人体产生的健康风险.采用美国环保局推荐的人体暴露健康风险评价模型.重金属的风险评估主要包括致癌风险和非致癌风险.本研究的 12 种元素中,Co、As、Ni、Cd 和 Cr 属于致癌物质,其风险评估采用终身日均暴露剂量 LADD(lifetime average daily dose)表示,非致癌物质采用日均暴露剂量 ADD(average daily dose)表示^[29].计算公式如下:

$$ADD = C \cdot \frac{\text{InhR} \cdot \text{EF} \cdot \text{ED}}{\text{BW} \cdot \text{AT}} \quad (3)$$

$$\text{LADD} = \frac{C \cdot \text{EF}}{\text{AT}} \cdot \left(\frac{\text{InhR}_{\text{child}} \cdot \text{ED}_{\text{child}}}{\text{BW}_{\text{child}}} + \frac{\text{InhR}_{\text{adult}} \cdot \text{ED}_{\text{adult}}}{\text{BW}_{\text{adult}}} \right) \quad (4)$$

$$\text{ILCR} = \text{LADD} \cdot \text{SF} \quad (5)$$

$$\text{HQ} = \frac{\text{ADD}}{\text{RfD}} \quad (6)$$

式中: C 指污染物的浓度, mg/m^3 ;InhR 指呼吸速率, m^3/d ;EF 指暴露频率, d/a ;ED 为暴露持续时间, a ;BW 指体重, kg ;AT 为平均暴露时间, d ;HQ 指危险系数,其值越高风险越大.当 $\text{HQ} > 1$ 时,表明其存在

非致癌风险;RfD(reference dose)为参考剂量,指每天单位体重人体摄取重金属元素不会引起人体不良反应的污染物最大量,mg/(kg·d);ILCR 是终身致癌风险,表示引发癌症的概率;SF(slope factor)指经呼吸暴露的致癌斜率系数, [mg/(kg·d)]⁻¹,表示人体暴露于一定剂量的某种污染物下产生致癌效应的最大概率^[30].表3列出了修正后的国内人群暴露参数^[29].

2 结果与讨论

2.1 气象要素分析

图1为采样点春节前后气象要素日变化序列.采样期间,日均气温变化范围为0~13.9℃,平

均气温为5.6℃;相对湿度变化范围为28.5%~92.6%,平均相对湿度为70%,相对湿度整体偏高;风向多为东南风,风速变化范围为0.9~3.7m/s,平均风速为2.2m/s,风速较小,不利于污染物扩散和输送,天气多以霾或雾霾为主;采样期间共有4次降水,主要集中在2月5日以及2月16~18日,降水量分别为9,13mm.在1月28日~2月2日期间,由于相对湿度偏高,风速较小,大气扩散条件差,致使较长时间内能见度偏低,平均能见度为1.9km.2月4日强冷锋过境,2月5日出现阴雨刮风天气,风速达3.7m/s,温度迅速降低,大气扩散条件改善,能见度在2月4日达到峰值(14.7km).

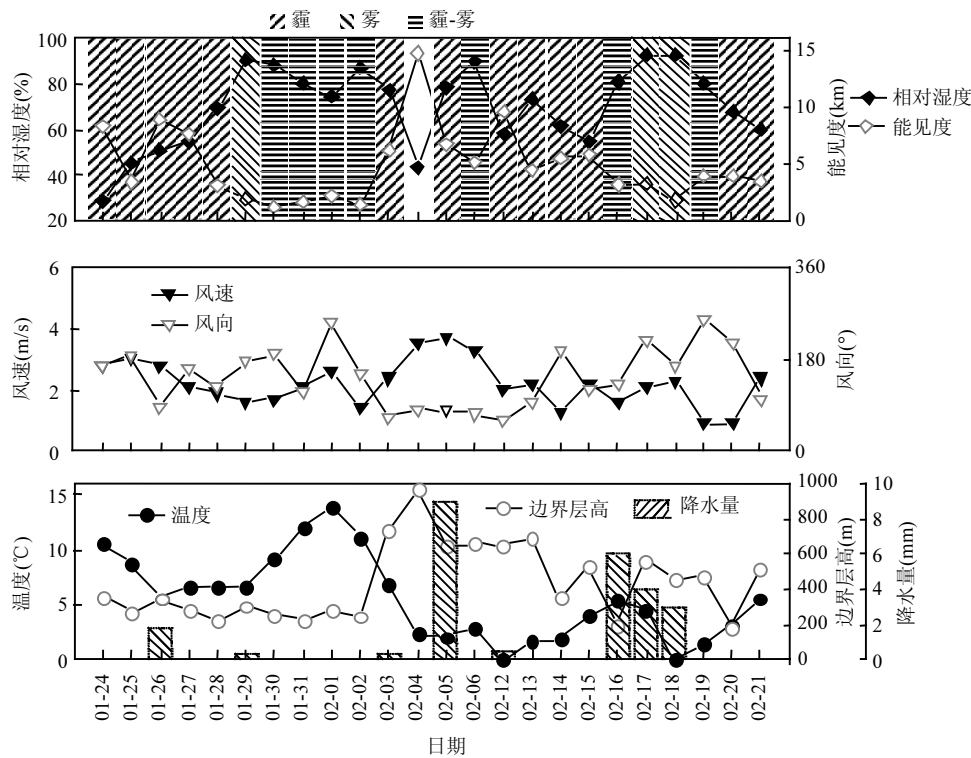


图1 采样期间气象要素的时间序列

Fig.1 Time series of meteorological parameters during sampling period

2.2 PM_{2.5} 浓度变化

图2是采样期间大气PM_{2.5}质量浓度变化特征.整个采样期间可分为3个时间段,1月24日~1月30日为春节前,1月31日~2月6日为春节假日期间,2月12日~2月21日为春节后.采样期间

PM_{2.5}的平均浓度为112.6 μg/m³,是我国PM_{2.5}日均浓度二级标准限值的1.5倍^[34].春节前大气中PM_{2.5}的平均质量浓度为119.6 μg/m³,春节后PM_{2.5}的平均质量浓度为91.9 μg/m³.观测结果与南京近年冬季PM_{2.5}平均质量浓度观测值

(98.4~152.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)一致^[17,31-32].采样期间,由于烟花爆竹的大量燃放,在1月30日(除夕)和2月14日(元宵节)出现2次浓度峰值,浓度分别为318,118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.在燃放高峰时期,大气能见度由除夕前的1.9km(1月29日)降至1.1km(1月30日),下降39.5%,表明节日期间烟花爆竹的燃放会导致大气能见度的下降.在1月30日~2月2日期间,平均风速为1.9m/s,风速较小,以霾天为主,不利于污染物传输和扩散,PM_{2.5}平均质量浓度为229 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,是我国PM_{2.5}日均浓度限值的3倍^[34].在2月3日~2月6日期间,相比前4日,PM_{2.5}日均质量浓度下降82.2%.这与沈阳^[16]和成都^[20]的观测结果差异较大,前者在春节期间PM_{2.5}浓度出现两次峰值,分别为正月初一和初五,谷值出现在除夕当天,后4日相比前4日浓度下降48%.后者峰值出现在除夕,后4日相比前4日浓度上升5%.这主要由于各地习俗的差异导致烟花爆竹燃放时间不同,还需考虑观测期间的天气状况.本研究中PM_{2.5}质量浓度的下降主要和烟花爆竹燃放量下降有关,且在2月3日和2月5日有降雨出现,降水量分别为0.3,9mm.导致大气中部分PM_{2.5}通过湿沉降的方式去除.在2月17日~2月21日期间,PM_{2.5}浓度逐渐回升,达到春节前的浓度水平,主要由于春节后工厂企业恢复生产,工业排放和机动车尾气排放增加导致PM_{2.5}浓度的回升.

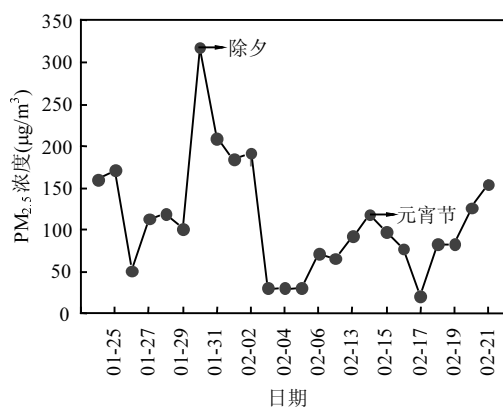


图2 春节前后PM_{2.5}质量浓度变化

Fig.2 Variation of PM_{2.5} mass concentrations around the Spring Festival

2.3 重金属浓度特征

我国空气质量标准和世界卫生组织(WHO)制定Pb的年均浓度限值为0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.采样期间Pb的平均浓度为0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,低于浓度限值^[33].欧盟空气质量标准中As、Cd和Ni的年均浓度限值分别为4.1,3.5,13.8ng/m³^[34].采样期间As、Cd和Ni平均浓度分别为11.1,1.9,7.4ng/m³.Cd和Ni浓度低于欧盟空气质量标准,As浓度为年均浓度限值的2.7倍,As污染较重.

春节期间多数重金属的浓度相比节前有所降低,降低幅度分别为V(5.5%)、Cr(13.1%)、Mn(47.7%)、Ni(44.6%)、Cu(10.1%)、Zn(56.7%)、As(37.1%)、Cd(51.8%)、Sb(47.5%)和Pb(17.6%).在春节期间相比节前浓度上升的重金属元素是Ba,增加了16.2倍.Mn、Cr和Cd主要来自工业冶炼和化石燃料的燃烧^[16].春节期间由于多数工厂企业放假停工,工业排放减少,导致Mn、Cr和Cd元素浓度的下降.孙如峰等^[35]认为As和Sb是燃煤的标识组分,As和Sb的浓度相比节前分别降低了43.9%和54.4%,表明春节期间燃煤消耗量相比春节前有所下降.Zn、Pb和Cu是机动车尾气的标识组分^[32],在节日期间Zn、Pb和Cu的浓度均有不同程度的下降,这与节日期间路面上机动车行驶数量减少有关.

烟花爆竹的主要制作原料有强氧化剂如KNO₃和KClO₃等、硫磺、木炭以及火焰着色和闪光添加剂Sr、Ba、Al、Cu等金属粉末.金属粉末为金属单质或金属盐类,在高温下不同种类金属粉末分解产生不同光谱,如锶蒸气产生红色光谱,用硝酸锶、草酸锶等作为红光发色剂;绿光用氯酸钡、硝酸钡;蓝光用碳酸铜或孔雀石;白光用铝粉等.因此烟花爆竹燃放会导致空气中特定金属元素浓度的升高^[5].本研究中,变化最明显的是Ba.节日期间Ba的浓度相比节前增加了16.2倍;其节后浓度比春节期间降低了94%.Li等^[36]在山东的研究结果表明,春节期间烟花爆竹燃放会导致大气中富K硫酸盐和金属气溶胶粒子(富Ba、富Al、富Mg和富Fe)占比上升,其中Ba的占比燃放前为2%,燃放后为1.5%,燃放期间为10%.印度^[18]、沈阳^[16]和成都^[20]的观测结果也表明,节日期间烟花燃放会导致大气中Ba浓度的

升高,相比非节日期间浓度分别增加 1091、76 和 14 倍.可认为春节期间 Ba 的主要来源为烟花爆竹燃放.

节后相比春节期间浓度上升的元素有 Mn、Ni 和 Zn,分别增加了 165.1%、90.3%和 74.5%.

Mn 主要来源于工业排放和二次扬尘,Zn 主要来源于机动车尾气^[32],Ni 来源于工业冶炼和燃油尘^[35].这主要由于春节后企业工厂逐渐恢复生产,导致部分重金属元素浓度相比春节期间有所上升.

表 4 2014 年春节前后大气 PM_{2.5} 及重金属质量浓度

Table 4 Concentrations of PM_{2.5} and associated heavy metals around the Spring Festival in 2014

组分	最大值	最小值	中位值	平均值	春节前 (01-24-29)	春节期间 (01-30-02-06)	春节后 (02-12-21)
PM _{2.5}	318.0	20.5	100.0	112.6	119.6±43	133.3±108	91.9±37
V	19.7	1.0	6.4	7.1	7.7±2.3	7.3±7.2	6.6±4.6
Mn	238.4	4.5	36.3	48.6	48.5±21.8	25.4±20	67.2±67
Co	1.1	0.1	0.5	0.4	0.4±0.1	0.5±0.3	0.4±0.2
Ni	20.3	1.0	6.9	7.4	8.5±6	4.7±2.9	8.9±5.6
Cu	169.9	18.7	78.8	88.2	102.4±30	92.0±66	76.5±25
Zn	555.3	7.6	145.3	182.3	257.2±145	111.3±92	194.2±154
As	39.2	0.2	9.2	11.1	16.9±12.6	10.6±10	8.0±4.6
Cd	8.8	0.1	1.5	1.9	3.4±2.8	1.6±1.6	1.1±0.7
Ba	849.6	1.0	13.2	89.3	14.0±12.5	239.6±318	14.4±20
Sb	21.1	0.2	4.7	6.1	11.4±6.5	6.0±5.9	3.0±1.6
Pb	424.8	2.6	124.8	136.3	187.5±96	154.5±164	91.1±54
Cr	17.4	2.3	9.2	9.3	10.4±4	9.1±6.3	8.7±4

注:PM_{2.5}浓度单位为μg/m³,重金属浓度单位为ng/m³.

2.4 重金属来源分析

2.4.1 富集因子 由图 3 可知,采样期间 Cd、Sb、Pb、Cu、Zn 和 As 元素的富集因子大于 100,表明这些元素严重富集,明显受到人为活动影响;Ni、Ba 和 Cr 的富集因子介于 10 和 100 之间,表明其轻微富集,受到人为活动影响;富集因子小于 10 的有 V、Mn 和 Co,表明其受人为源的影响较小.

Cd 富集因子为 2259,其值远超 100,表明其极严重富集.Cd 主要来源于冶炼厂排放出的工业粉尘^[32],在采样点东南方向有南京钢铁集团等大型冶炼厂,导致 Cd 极严重富集.Sb 和 Pb 富集因子为 706 和 647,Sb 是燃煤的标识组分^[16],大气中 Pb 主要与煤炭燃烧和工业冶炼有关^[37].因此 Sb 和 Pb 的严重富集主要和工业冶炼以及煤炭燃烧有关.Cu、Zn 和 As 在观测期间富集因子分别为 336、289 和 110. Cu 和 Zn 主要来源于机动车尾气排放和轮胎磨损^[38],As 主要来源于煤炭燃

烧^[35].烟花爆竹的燃放会导致 Cu 元素的富集^[5,16],节日期间 Cu 的富集因子相比节前升高 94%,节后相比节日期间下降 43%,因此 Cu 的富集主要和烟花爆竹燃放以及机动车尾气排放有关.Ba 的富集主要集中在春节期间,春节期间 Ba 富集因子为春节前的 27 倍,春节后相比春节期间 Ba 富集因子下降 94.7%,验证了前述 Ba 的富集与春节期间烟花爆竹燃放有关的结论.Cr 和 Ni 属于轻微富集,富集因子分别是 11 和 28.2,主要来源为燃油飞灰以及工业冶炼等^[32].本研究与洪也等^[16]在沈阳的观测结果相似,在春节期间受人为源影响较大的元素如 K、Ba、Sr、Ni、V、Cs、Mn 和 Pb 的富集因子都在 10~100 之间,受烟花爆竹燃放的影响其中 K、Ba、Sr 等在除夕日的富集因子比平时分别高出近 40、80 和 100 倍.春节后相比春节期间富集因子上升的元素有 Ni、Zn 和 Mn,分别上升了 31%、21.1%和 75.3%,这主要和春节后企业工厂恢复生产,工业过程和机动车

尾气排放有所增加有关^[33]。

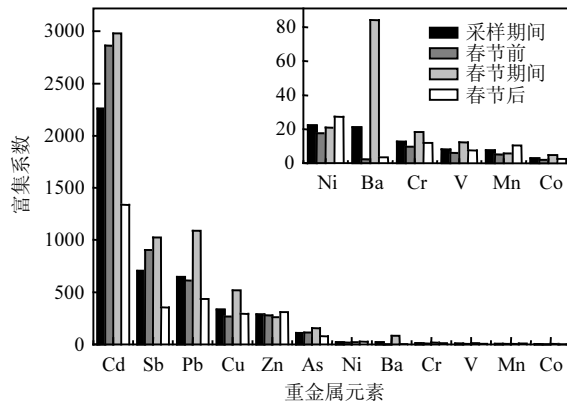


图3 春节前后 PM_{2.5} 中重金属元素的富集因子

Fig.3 Enrichment factors of metals in PM_{2.5} around the Spring Festival

2.4.2 地累积指数 如图 4 所示,采样期间 PM_{2.5} 中重金属污染程度极重的元素有 Cd、Sb 和 Pb,其地累积指数均大于 5;Cu 和 Zn 的地累积指数分别为 4.1 和 3.9,属重度污染;As 的地累积指数为 2.6,属中重度污染;Ni 和 Ba 的地累积指数在 0~1 之间,污染程度较轻;Cr、V、Mn 和 Co 地累积指数均小于 0,无污染。

相比春节前期,春节期间 Cd、Sb、Pb、Cu、Zn、As、Ni、Cr、V、Mn 和 Co 的地累积指数分别下降 15.7%、18%、8%、7.2%、31.5%、26.7%、281%、71%、20%、76%和 0.7%。除 Ba 外,其他重金属元素地累积指数均有不同程度的下降,表明受节日期间企业工厂放假的影响,来自工业源和机动车尾气的重金属元素其地累积指数相比节日前有所下降。春节期间 Ba 地累积指数由节前-2.6 增至 1.4,表明春节期间烟花爆竹的燃放对 Ba 浓度的影响较大。春节后相比春节期间地累积指数上升的元素主要有 Cu、Zn、As 和 Cr,分别上升了 10%、58.3%、9.1%和 48.1%,这主要和节后企业工厂的生产恢复有关。

2.4.3 聚类分析 图 5 将重金属元素分为以下 4 类:第 1 类含元素 Co、Cd、V 和 Cr,其中 Cr 和 Cd 主要来源于工业排放,V 是燃油的标识物,Co 来源于工业排放以及煤炭燃烧^[16];第 2 类元素是 Sb、Ni、As 和 Mn,Sb 和 As 是煤炭燃烧的标识组分,Mn

主要来自煤炭燃烧、工业排放和土壤的二次扬尘^[31],Ni 主要来源于工业冶炼和燃油;第 3 类是 Pb、Cu 和 Zn,Zn 主要来源于机动车尾气排放^[38],李丽娟等^[39]认为 Pb 的主要来源为机动车尾气和燃煤,Cu 主要来源于轮胎磨损以及机动车尾气排放。Cu、Zn 和 Pb 来自同一排放源的可能性较大,可认为是机动车尾气。第 4 类元素是 Ba, Ba 是烟花爆竹的主要火焰着色剂之一^[5],Wang 等^[15]认为节日期间烟花爆竹的燃放会导致 Ba 元素的富集,可认为春节期间 Ba 主要来源为烟花爆竹燃放。

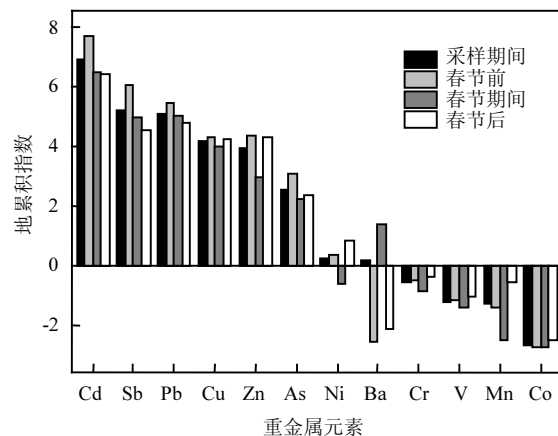
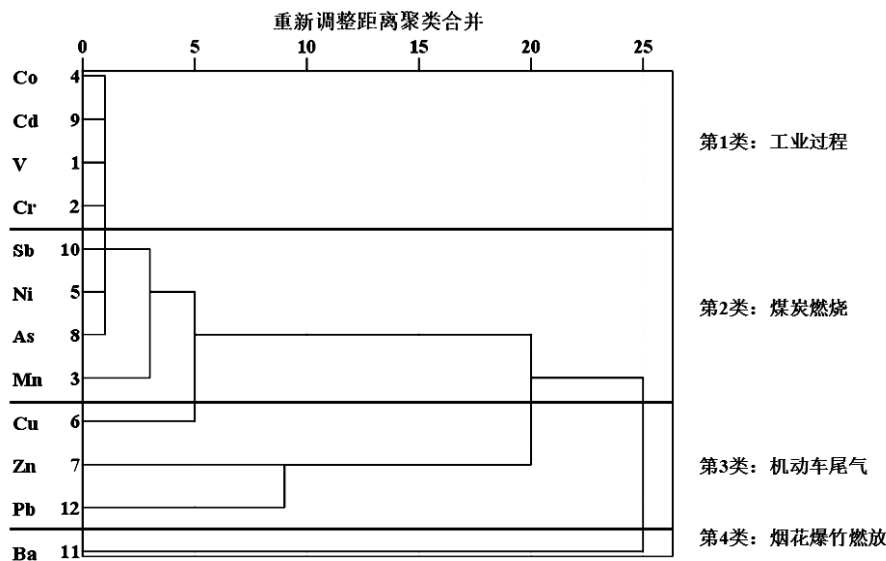


图4 春节前后 PM_{2.5} 中重金属元素的地累积指数

Fig.4 Geoaccumulation index of metals in PM_{2.5} around the Spring Festival

本研究与刘凤玲等^[31]和杨卫芬等^[32]对南京冬季灰霾期间 PM_{2.5} 中重金属来源分析的结果接近,均认为工业排放、煤炭燃烧和机动车尾气是重金属的主要来源;不同的是刘凤玲等认为 As 和 Zn 主要来源于燃煤和钢铁冶炼等工业过程,Pb 和 Cd 主要与农作物秸秆燃烧、汽车尾气、道路扬尘等影响有关。杨卫芬等认为 Cd、Se、Pb、Zn、As 和 Cu 等重金属的富集与土壤尘、冶金化工尘、燃煤燃油、垃圾焚烧以及建筑扬尘有关,其中 Pb 和 Cd 主要来源于冶金化工尘和汽车尾气,Cu 来源于冶金化工和机动车尾气。本研究认为由于在采样点东南方向有南京钢铁集团等大型冶炼厂,Cd 的主要来源为钢铁冶炼尘,同时考虑到春节期间排放源的变化,Cu 主要来源于机动车尾气和烟花爆竹燃放。

图5 春节前后 PM_{2.5} 中重金属元素的聚类分析结果Fig.5 Cluster analysis for metals in PM_{2.5} around the Spring Festival表5 春节前后 PM_{2.5} 中重金属元素方差旋转因子载荷矩阵Table 5 Varimax rotation factor loading matrix of heavy metals in PM_{2.5} around the Spring Festival

重金属	主因子1	主因子2	主因子3
V	0.195	0.667	0.55
Cr	0.617	0.591	0.462
Mn	0.171	-0.034	0.745
Co	0.226	0.392	0.544
Ni	0.078	0.026	0.726
Cu	0.48	0.755	0.123
Zn	0.785	0.4	0.439
As	0.856	0.417	0.177
Cd	0.912	0.303	0.068
Sb	0.825	0.446	0.042
Ba	0.09	0.916	-0.087
Pb	0.696	0.701	0.083
贡献率(%)	57.4	12.4	9.9
累计贡献率(%)	57.4	69.8	79.8

2.4.4 主成分分析 表5显示主成分分析共得到3个因子,累积解释总方差的79.8%。因子1解释了总方差的57.5%,其中载荷较高的元素分别是As、Cd、Zn和Sb,其中As和Sb都是煤炭燃烧的标识产物^[35],Cd和Zn主要来自金属冶炼的排放^[32]。所以因子1主要是煤炭燃烧和金属冶炼。因子2解释了总方差的12.4%,其中载荷较高的

元素是Cu、Ba、Pb和V,Cu和Ba都是主要的烟花爆竹的火焰着色剂,在烟花爆竹的燃放过程中会释放到大气中。V是石油燃烧的标识物,Pb和Cu也是机动车尾气的标识物。因子2可以解释为烟花爆竹燃放和机动车尾气排放。因子3解释了总方差的9.9%,其中载荷较高的元素是V、Co、Ni和Mn,因子3可以归结为工业过程。

主成分分析与聚类分析结果一致,即春节前后大气PM_{2.5}中12种重金属元素富集的主要来源是煤炭燃烧、工业过程、烟花爆竹燃放以及机动车尾气。

2.5 重金属健康风险评价

由表6可见,春节期间在南京市某郊区采样点大气PM_{2.5}中重金属的非致癌风险系数HQ的值在 1.3×10^{-6} 和 6.2×10^{-3} 之间,低于EPA规定限值1^[30],非致癌风险按降序排列依次为Mn、Cr、Co、As、Pb、Sb、Cu、V、Cd、Ni和Zn,整体非致癌风险较低。终身致癌风险ILCR的值在 7.7×10^{-9} 和 2.0×10^{-6} 之间,按降序排列依次是Cr、As、Ni、Co和Cd。其中Cr(2.0×10^{-6})的值超过致癌风险阈值范围($10^{-6} \sim 10^{-4}$)^[30],存在致癌风险,As、Ni、Cd和Co的值低于致癌风险阈值范围。春节前后需要加强对Cr排放的管控,降低其致癌风险。

表6 春节期间PM_{2.5}中重金属元素经呼吸暴露的风险Table 6 Health risks of heavy metals in PM_{2.5} through inhalation during the Spring Festival

元素	RfD	SF	ADD	LADD	HQ	ILCR
V	7.0×10^{-6}		4.5×10^{-8}	2.4×10^{-8}	6.4×10^{-6}	
Mn	1.4×10^{-5}		8.9×10^{-8}	4.7×10^{-8}	6.2×10^{-3}	
Co	5.7×10^{-6}	9.8	1.7×10^{-9}	9.1×10^{-10}	3.0×10^{-4}	8.9×10^{-9}
Ba	2.0×10^{-1}		2.2×10^{-6}	1.2×10^{-6}	3.2×10^{-6}	
Ni	2.0×10^{-2}	8.4×10^{-1}	3.0×10^{-8}	1.6×10^{-8}	1.5×10^{-6}	1.3×10^{-8}
Cu	4.0×10^{-2}		3.2×10^{-7}	1.7×10^{-7}	8.0×10^{-6}	
Zn	3.0×10^{-1}		4.0×10^{-7}	2.1×10^{-7}	1.3×10^{-6}	
As	3.0×10^{-4}	1.51×10^1	2.4×10^{-8}	1.3×10^{-8}	7.9×10^{-5}	1.9×10^{-7}
Cd	1.0×10^{-3}	6.30	2.3×10^{-9}	1.2×10^{-9}	2.3×10^{-6}	7.7×10^{-9}
Sb	4.0×10^{-4}		1.2×10^{-8}	6.3×10^{-9}	2.9×10^{-5}	
Pb	3.5×10^{-3}		1.7×10^{-7}	8.9×10^{-8}	4.8×10^{-5}	
Cr	2.9×10^{-5}	8.4×10^1	4.4×10^{-8}	2.3×10^{-8}	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-6}

3 结论

3.1 采样期间,南京市某郊区采样点 PM_{2.5} 的平均浓度为 112.6 μg/m³, 大气 PM_{2.5} 中重金属元素的浓度均值分别是 V(7.13)、Cr(9.25)、Mn(48.58)、Ni(7.41)、Cu(88.16)、Zn(182.32)、As(11.12)、Cd(1.85)、Sb(6.10)、Pb(136.33)、Co(0.41) 和 Ba(89.32) ng/m³. 受节日期间工厂和企业放假的影响, Mn、Ni、Zn、V、As、Cu、Sb、Cd、Pb 和 Cr 的平均浓度相比春节前下降了 5.5%(V)~56.7%(Zn), 下降程度 Zn>Cd>Mn>Sb>Ni>As>Pb>Cr>Cu>V.

3.2 富集因子和地累积指数分析结果表明, Cd、Sb、Pb、Cu、Zn、As、Ni 和 Ba 属于重度富集元素, 其富集因子值在 21(Ba)~2259(Cd) 之间, 受人为源的影响很大; Cr、V、Mn、Co 富集程度相对较低, 受人为源的影响程度相对较小.

3.3 主成分分析和聚类分析结果表明, 金属冶炼和煤炭燃烧、烟花爆竹燃放和机动车尾气、工业过程是重金属的主要来源, 贡献率分别为 57.5%、12.4% 和 9.9%.

3.4 健康风险评价结果表明, 采样期间重金属的非致癌风险系数值在 2.2×10^{-6} 和 1.2×10^{-2} 之间, 低于 EPA 规定限值 1, 整体非致癌风险系数低; 致癌性元素 Cr、Co、Ni、As 和 Cd 的致癌风险指数分别为 2.0×10^{-6} 、 8.9×10^{-9} 、 1.3×10^{-8} 、 1.9×10^{-7} 和 7.7×10^{-9} ; Cr 的风险值高于致癌风险阈值范围

($10^{-6} \sim 10^{-4}$), 需引起重视.

参考文献:

- [1] 王广华, 林俊, 姚剑, 等. 上海市春节期间大气颗粒物及其组分的粒径分布 [J]. 环境科学, 2011, 30(5): 913-919.
- [2] 赵素平, 余晔, 何建军, 等. 兰州市 2011 年春节期间颗粒物浓度及其谱分布特征 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(11): 1939-1947.
- [3] Zhang M, Wang X, Chen J, et al. Physical characterization of aerosol particles during the New Year's fireworks events [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(39): 5191-5198.
- [4] 王洪磊, 朱彬, 沈利娟, 等. 春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 [J]. 环境科学, 2014, 35(2): 442-450.
- [5] 邹强, 姚玉刚, 等. 春节烟花爆竹燃放期间苏州市区 PM_{2.5} 组分特征分析 [J]. 中国环境监测, 30(4): 101-106.
- [6] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 燃放烟花爆竹对北京城区气溶胶细粒子的影响 [J]. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 79-82.
- [7] Drewnick F, Hings S S, Cutius J, et al. Measurement of fine particulate matter and gas-phase species during the new year's fireworks 2005 in Mainz, Germany [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(23): 4316-4327.
- [8] Jiang Q, Sun Y L, Wang Z, Yin Y, et al. Aerosol composition and sources during the Chinese Spring Festival: fireworks, secondary aerosol, and holiday effects [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14: 20617-20646.
- [9] 周变红, 张承中, 王格慧, 等. 春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(2): 448-454.
- [10] Ravindra K, Mor S, Kaushik C P. 2003. Short-term variation in air quality associated with fireworks events: a case study [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5(2): 260-264.
- [11] Shaofei Kong, Xu Xu LI, Yan Yin, et al. 2015. Variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM_{2.5} during winter haze period around 2014 Chinese Spring Festival at

- Nanjing: Insights of source changes, air mass direction and firework particle injection [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,(520):59-72.
- [12] 李杏茹,郭雪清,刘欣然,等.2007 年春节期北京大气颗粒物中多环芳烃的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2008,29(8):2099-2104.
- [13] 李 军,张 干,祁士华.广州大气中多环芳烃分布特征季节变化及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2004,25(3):7-13.
- [14] 赵金平,徐 亚,张福旺,等.泉州郊区春节燃放烟花时段大气污染特征 [J]. *环境科学*, 2011,32(5):1224-1230.
- [15] Wang Y, Zhuang G S, Xu C, et al. The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41(2):417-431.
- [16] 洪 也,周德平,马雁军,等.沈阳城区春节期间大气细颗粒元素浓度及其来源 [J]. *中国粉体技术*, 2010,6(1):23-27.
- [17] 王洪磊,朱 彬,沈利娟,等.春节期间南京气溶胶质量浓度和化学组成特征 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(1):30-39.
- [18] Kulshrestha U C, Rao T N, Azhaguvel S, et al. 2004. Emissions and accumulation of metals in the atmosphere due to crackers and sparkles during Diwali festival in India [J]. *Atmospheric Environment*, 38(27):4421-4425.
- [19] Barman S C, Singh R, Negi MPS, et al. 2009. Fine particles in ambient air of lucknow city due to fireworks on Diwali festival [J]. *Journal of Environmental Biology*, 30(5):625-632.
- [20] 唐信英,罗 磊,曹军骥,等.成都市春节期间大气 PM_{2.5} 化学元素的特征 [J]. *环境科学与技术*, 2013,36(5):151-155.
- [21] Joly A, Smargiassi A, Kosatsky T, et al. 2010. Characterization of particulate exposure during fireworks display [J]. *Atmospheric Environment*, 44(34):4325-4329.
- [22] Laura D K. Thomas, Susan Hodgson. Early kidney damage in a population exposed to cadmium and other heavy metals [J]. *Environmental health perspectives*, 2009,117(2):181-184.
- [23] 张懿华,段玉森,高 松,等.上海城区典型空气污染过程中细颗粒污染特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(7):1115-1121.
- [24] Natalia Palacios, Kathryn Fitzgerald, Andrea L. A prospective analysis of air borne metal exposures and risk of Parkinson disease in the nurses' health study cohort [J]. *Environmental health perspectives*, 2014,122(9):933-938.
- [25] Kyllnen K, Karlsson V, Ruoho-Airola T. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland [J]. *Science of the Total Environment*, 2009,407(7):2260-2269.
- [26] 黄顺生,吴新民,颜朝阳,等.南京城市土壤重金属含量及空间分布特征 [J]. *城市环境与城市生态*, 2007,20(2):1-4.
- [27] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等.中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1991,12(4):12-19.
- [28] 姬亚芹,朱 坦,等.应用地质累积指数分析城市颗粒物源解析土壤风沙尘的污染 [J]. *农业环境科学报*, 2006,25(4):949-953.
- [29] 王宗爽,武 婷,段小丽,等.环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究 [J]. *环境科学研究*, 2009,(10):1171-1175.
- [30] EPA. Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual. (Part F, Supplement guidance for inhalation risk assessment) Final [S]. EPA, 1989.
- [31] 刘凤玲,卢 霞,吴梦龙,等.南京大气细粒子中重金属污染特征及来源解析 [J]. *环境工程学报*, 2014,8(2):652-658.
- [32] 杨卫芬,银 燕,魏玉香,等.霾天气下南京 PM_{2.5} 中金属元素污染特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(1):12-17.
- [33] 杨复沐,魏克斌,马永亮,等.北京 PM_{2.5} 浓度变化特征及其与 PM₁₀、TSP 的关系 [J]. *中国环境科学*, 2002,22(6):506-510.
- [34] 王宗爽,武 婷,车 飞,等.中外环境空气质量标准比较 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(3):253-260.
- [35] 孙如峰,韩 斌,白志鹏,等.天津儿童 PM_{2.5} 室内暴露与个体暴露特征及来源 [J]. *环境科学研究*, 2014,27(11):1227-1235.
- [36] Li W, Shi Z, Chao Y, et al. Individual metal-bearing particles in a regional haze caused by firecracker and firework emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,443(3):464-469.
- [37] Liang F, Zhang G L, Tan M G, et al. Lead in children's blood is mainly caused by coal-fired ash after phasing out of leaded gasoline in Shanghai [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010,44(12):4760-4765.
- [38] Tian H Z, Zhu C Y, Gao J J, et al. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15:10127-10147.
- [39] 李丽娟,温彦平,彭 林,等.太原市采暖季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2014,35(12):4431-4438.
- [40] Thomaidis N S, Bakeas E B, Siskos P A. Characterization of lead, admium, arsenic and nickel in PM_{2.5} particles in the Athens atmosphere, Greece [J]. *Chemosphere*, 2003,52(6):959-966.

作者简介: 王伟(1992-),男,江苏泰州人,南京信息工程大学大气物理学院硕士研究生,主要从事大气颗粒物化学组成与来源解析研究.