

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市场尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 刁海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

珠海市郊区大气 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价

杨毅红^{1,2}, 贾燕^{2*}, 卞国建², 于晓巍², 钟昌琴², 全鼎余²

(1. 电子科技大学中山学院, 材料与食品学院, 中山 528402; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 为探讨珠海市郊区大气环境 PM_{2.5} 中主要元素尤其是重金属的污染特征及其健康风险, 于 2014 ~ 2015 年选取春、夏、秋、冬季 4 个典型月采集了 PM_{2.5} 样品. 利用 X 射线荧光光谱法分析得到 15 种元素的含量, 进一步利用富集因子和主成分分析方法分析其来源, 并采用 US EPA 环境健康风险评估模型评估痕量重金属的健康风险. 结果表明: 大气 PM_{2.5} 中地壳元素 (Al、Si、Ca、Fe、Ti) 总质量浓度在春、夏、秋、冬季典型月分别为 (708 ± 213)、(645 ± 269)、(1 155 ± 503) 和 (1 466 ± 492) ng·m⁻³, 痕量重金属元素 (Ba、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、V、Zn) 总质量浓度在春、夏、秋、冬典型月分别为 (271 ± 124)、(163 ± 87.6)、(424 ± 192) 和 (546 ± 183) ng·m⁻³. 富集因子分析显示 Sb、Zn、Pb、Cu、Ni、Ba、Ca、Co 等元素富集显著, 其富集因子均值范围为 172 ~ 2 426. 主成分分析显示, 区域性输送污染源、船舶源、燃煤和电子工业是 PM_{2.5} 中重金属的主要来源, 其贡献率分别为 53.4%、13.0%、7.6% 和 6.8%. 健康风险评估结果表明, Mn 元素对儿童存在一定的非致癌风险, Cr、Pb 和 Co 存在一定的致癌风险.

关键词: 重金属; PM_{2.5}; 富集; 健康风险; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1553-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201808082

Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM_{2.5} in a Suburb of Zhuhai City

YANG Yi-hong^{1,2}, JIA Yan^{2*}, BIAN Guo-jian², YU Xiao-wei², ZHONG Chang-qin², QUAN Ding-yu²

(1. School of Materials Science and Food Engineering, Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: To investigate the characteristics, sources, and health risks of trace heavy metals in fine particles, PM_{2.5} samples were collected at a suburban site of Zhuhai in the Pearl River Delta Region. Fifteen elements in the PM_{2.5} were analyzed by an X-ray fluorescence method. The results showed that the total mass concentrations of crustal elements (Al, Si, Ca, Fe, and Ti) in a typical month during spring, summer, autumn, and winter were (708 ± 213), (645 ± 269), (1 155 ± 503), and (1 466 ± 492) ng·m⁻³, respectively, while the total mass concentrations of the rest of the trace elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V, and Zn) were (271 ± 124), (163 ± 87.6), (424 ± 192), and (546 ± 183) ng·m⁻³, respectively. The element concentrations decreased in the following order: Si > Al > Fe > Zn > Ca > Pb > Ba > Mn > Sb > Cu > Ti > V > Ni > Cr > Co. Enrichment factors (EFs) analysis showed that Sb, Zn, Pb, Cu, Ni, Ba, Ca, and Co were heavily enriched, with EFs values ranging from 172 to 2426. Principal component analysis further showed that regional transport, ship emissions, coal combustion, and the electronics industry were the major sources of heavy metals, contributing 53.4%, 13%, 7.6%, and 6.8% of the total, respectively. Health risk assessment results indicated that Mn may pose a non-carcinogenic risk to children, and Cr, Pb, and Co may pose cancer risks to humans.

Key words: heavy metals; PM_{2.5}; enrichment; health risk; sources

尽管痕量元素仅占 PM_{2.5} 质量浓度的一小部分, 但其中大部分痕量元素属于有毒重金属元素, 对人体危害较大^[1]. 如, 美国环境保护署 (EPA) 将 As (砷)、Cd (镉)、Cr (铬)、Co (钴)、Hg (汞)、Mn (锰)、Ni (镍)、Pb (铅)、Sb (锑) 和 Se (硒) 等 10 种有毒重金属列入有害空气污染物^[2]. 此外, As、Cd、Co、Cr、Hg、Ni、Pb 和 Se 还被美国毒物与疾病登记署列入致癌物质^[3].

PM_{2.5} 因其粒径小, 在大气中停留时间长, 其中富集的有毒重金属元素受到广泛的关注^[4~10]. 相关研究主要集中于 PM_{2.5} 中重金属元素的污染

特征^[4]、来源分析^[4,5] 以及痕量重金属的潜在健康风险^[6~10] 等方面. 在重金属的健康风险研究中, 研究地点主要集中于人口众多的大城市, 如天津^[6]、北京^[7]、南京^[8]、上海^[9]、成都^[10] 等. 目前我国已经呈现典型的区域型大气污染特征, 进一步丰富和加强对背景地区、郊区以及偏远地

收稿日期: 2018-08-09; 修订日期: 2018-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41475119, 41603119); 中山市社会公益科研项目 (2017B1135); 电子科技大学中山学院教师科研启动项目 (415YKQ06)

作者简介: 杨毅红 (1982 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气化学与大气环境, E-mail: yang_yihong@163.com

* 通信作者, E-mail: jiayan@scies.org

区大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的元素特征及健康风险研究, 尤其是有毒有害的重金属元素研究, 对于全面系统地评估我国 $\text{PM}_{2.5}$ 污染对人体健康的风险具有十分重要的现实意义.

珠海市地处广东省珠江口西南部, 是中国最早实行对外开放政策的经济特区之一, 也是珠三角经济区主要城市之一. 近年来, 珠三角地区作为我国重点大气污染防治区之一, 其 $\text{PM}_{2.5}$ 污染持续改善, 而且 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要化学成分(如无机盐和碳组分)也显著低于京津冀、长三角以及成渝地区^[5]. 然而, 部分具有典型地域特征的无机元素(如 Ni 和 V)显著高于上述地区^[5]. 由此可见, 尽管珠三角地区 $\text{PM}_{2.5}$ 持续改善, 但其人体健康风险依然存在. 已有的相关研究主要集中在广州、深圳和佛山等珠三角城市市区^[11~14], 较少关注到郊区; 其中珠海市郊区以其地理位置可作为整个珠三角地区的郊区区

域, 对其大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中痕量重金属的浓度水平、季节变化、来源等特征进行研究, 有助于全面掌握整个珠三角地区大气重金属污染情况. 为此, 本研究在珠三角郊区珠海市唐家湾地区开展为期一年 $\text{PM}_{2.5}$ 观测, 获取 15 种无机元素, 分析其季节变化特征和来源, 并借助美国 EPA 健康暴露模型, 探讨珠三角典型郊区大气重金属的人体健康风险, 以期为本地区进一步开展大气重金属污染防治提供科技基础支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于珠海市唐家湾北京理工大学珠海学院教学楼楼顶($22^{\circ}22'N$, $113^{\circ}32'E$), 距地面 18 m, 周边 5 km 范围内主要是山地、海洋以及少量零散居民, 无工业源. 具体采样点位置见图 1.

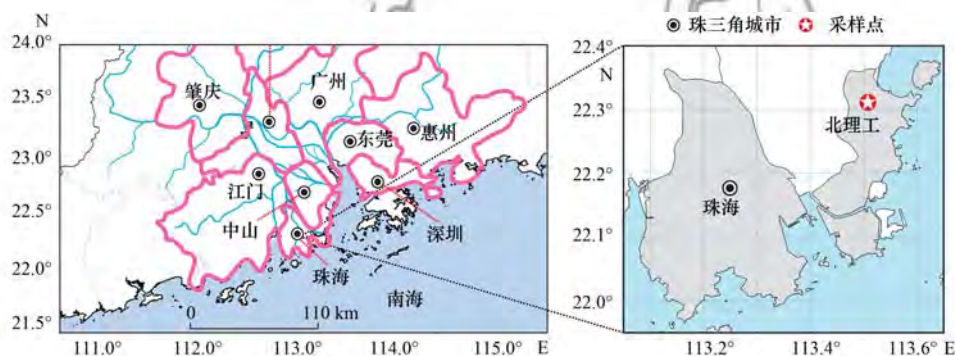


图1 珠三角城市珠海采样点位置示意

Fig. 1 Sampling location in Zhuhai in the PRD

采样时间分别为 2014 年春季典型月(4 月 1 ~ 30 日)、夏季典型月(6 月 20 日 ~ 7 月 21 日)、秋季典型月(10 月 8 日 ~ 11 月 8 日)和冬季典型月(12 月 24 日 ~ 2015 年 1 月 24 日). 采样时段从当日 10:00 到次日 09:30, 连续采集 23.5 h. 样品采集使用直径为 47 mm 的 Teflon 滤膜(Whatman PTFE), 采样仪器为 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器(MiniVol TAC, Airmetrics Corp., Eugene, OR, USA), 设计流量为 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 本次观测期间共采集到有效样品 132 个, 其中空白样品 8 个.

采样期间定时为采样器进行例行校准, 并将采集完成的滤膜全部置于 -18°C 的冰箱保存. 特氟龙滤膜在采样前后于恒温恒湿箱(温度 $20 \sim 23^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 $35\% \sim 45\%$)平衡 24 h 后, 再用精度为 $1 \mu\text{g}$ 的电子天平进行称量以确定 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度.

1.2 样品分析

采用能量散射仪型 X 荧光光谱仪(ED-XRF, Epsilon5, PANalytical Company, Netherlands)进行金

属元素分析. 本次实验共分析 Al、Ca、Fe、Zn、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Ba、Co、Ni、Pb 和 Sb 等 15 种元素. 仪器中的 X 射线源为负载钨电极的 X 射线管, 在加速电压为 $25 \sim 100 \text{ kV}$, 电流为 $0.5 \sim 24 \text{ mA}$ (最大功率 600 W) 的条件下运行. 各元素的特征 X 射线由锗探测器检测, 得到对应光子能 X 射线光谱, 每一个峰值能量代表一种元素, 其峰面积为对应元素的浓度, 每个样品分析 30 min ^[15]. 质控(QC)程序通过参照美国的 SRM (Standard Reference Materials) 校准, 使用 NIST (National Institute of Standards & Technology) 2783 号标准物质进行校正. 质保(QA)过程通过在每 10 个样品分析中至少重复测定一个样品, 以保证测量准确度和精确度.

1.3 数据分析

1.3.1 富集因子

富集因子(enrichment factors, EFs)是以土壤或地壳为参比介质, 定量评价大气颗粒物元素富集程

度的重要指标^[16]，根据其值分析元素的来源。计算公式如下：

$$EF = \frac{(c_{\text{元素}}/c_{\text{参比}})_{\text{气溶胶}}}{(c_{\text{元素}}/c_{\text{参比}})_{\text{土壤}}} \quad (1)$$

式中，EF 为某元素在大气颗粒物中的富集因子， $c_{\text{元素}}$ 为气溶胶或土壤中该元素的质量浓度（其在气溶胶和土壤中的单位分别为 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）， $c_{\text{参比}}$ 为参比元素的质量浓度（其在气溶胶和土壤中的单位分别为 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）。参比元素通常选取受人类活动影响较小、化学性质稳定且不易挥发的元素，如 Al、Ti、Fe 等^[10, 17]。本文选取 Al 作为参比元素，各元素背景浓度选取广东省土壤背景平均值^[18]。元素富集因子 $EF < 10$ ，通常认为该元素没有富集；若 $EF > 10$ ，认为该元素被富集且主要来源于人为源^[19]。

1.3.2 重金属健康风险评价

利用美国 EPA 暴露模型对 PM_{2.5} 中重金属经呼吸

途径对人体造成的健康风险进行评价（表 1）。其主要包括致癌风险和非致癌风险。本研究中的 Co、Ni、Cr、Pb 为致癌重金属，分析其对人体的致癌风险；对 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Pb 等重金属进行非致癌风险分析。各个重金属对特定人群的日均暴露剂量 ADD [average daily dose, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$] 计算公式为：

$$ADD = c \times \text{InhR} \times \text{EFR} \times \text{ED} / (\text{BW} \times \text{AT}) \quad (2)$$

式中， c 为重金属元素质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ；InhR 为呼吸速率， $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ ；EFR 指暴露频率， $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$ ；ED 为暴露持续时间，a；BW 为体重，kg；AT 为平均暴露时间，d。

致癌重金属风险评估采用终身日均暴露剂量 LADD (lifetime average daily dose) 表示，其计算公式如下：

$$\text{LADD} = c \times \text{EFR} / \text{AT} \times (\text{InhR}_{\text{child}} \times \text{Ed}_{\text{child}} / \text{BW}_{\text{child}} + \text{InhR}_{\text{adult}} \times \text{Ed}_{\text{adult}} / \text{BW}_{\text{adult}}) \quad (3)$$

式中，各参数含义同式(2)。

表 1 健康风险暴露参数取值

Table 1 Exposure parameter values for the health risk assessment				
参数	参数含义	成人取值		儿童
		男性	女性	
InhR/ $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	呼吸速率	16.6	13.5	8.6
BW/kg	平均体重	67.3	57.5	15
EFR/ $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$	暴露频率	365	365	365
ED/a	暴露年限	30	30	6
AT 致癌/d	平均暴露时间	72.4 × 365	77.4 × 365	18 × 365
AT 非致癌/d	平均暴露时间	30 × 365	30 × 365	6 × 365

非致癌元素，根据其暴露量计算单一污染物的危险系数 HQ，计算公式为：

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

式中，RfD 为参考剂量，当 $\text{HQ} \leq 1$ 时，风险较小或可以忽略； $\text{HQ} > 1$ 时，存在非致癌风险。对于致癌元素，将其暴露量乘以相应的致癌斜率因子 (slope

factor, SF)，得到其致癌风险。计算公式为：

$$\text{ILCR} = \text{ADD} \times \text{SF} \quad (5)$$

式中，ILCR 为终生增量致癌风险，表示人群癌症发生的概率；SF 为致癌斜率因子。10 种痕量元素暴露参考剂量和 Ni、Co、Cr、Pb 的致癌斜率因子见表 2^[20]。

表 2 痕量元素暴露参考剂量、致癌斜率因子

Table 2 Reference doses and slope factors of the trace elements					
元素	V	Cr	Mn	Co	Ni
RfD/ $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	7.00×10^{-3}	2.86×10^{-5}	1.43×10^{-5}	5.71×10^{-6}	2.00×10^{-2}
SF/ $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$	—	84	—	9.8	0.84
元素	Cu	Zn	Pb	Ba	Sb
RfD/ $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	4.00×10^{-2}	3.00×10^{-1}	3.50×10^{-3}	2.0×10^{-1}	4.0×10^{-4}
SF/ $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$	—	—	0.28	—	—

2 结果与讨论

2.1 主要无机元素污染特征

2.1.1 主要无机元素浓度水平和季节变化特征

观测期间，珠海大气 PM_{2.5} 中 15 种元素的季节典型月均浓度统计结果见表 3。从中可知，地壳元

素 (Al、Si、Ca、Fe、Ti) 总质量浓度在春、夏、秋、冬典型月均值分别为 (708 ± 213) 、 (645 ± 269) 、 $(1\,155 \pm 503)$ 和 $(1\,466 \pm 492)$ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，分别占其元素总质量的 72%、80%、73%、75%。各地壳元素浓度大小顺序为：Si > Al > Fe > Ca > Ti。痕量重金属元素 (Ba、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、V、Zn) 总

质量浓度在春、夏、秋、冬典型月均值分别为(271 ± 124)、(163 ± 87.6)、(424 ± 192)和(546 ± 183) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占其元素总质量的 28%、20%、27% 和 25%。各痕量元素浓度大小顺序为: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Mn} > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co}$ 。上述 10 种痕量重金属元素中 Co、Cr、Mn、Ni、Pb 和 Sb 是美国 EPA 认定的有毒重金属^[2], 其中 Co、Cr、Ni 和 Pb 等 4 种有毒重金属还被认定为致癌重金属元素^[3]。致癌重金属元素 Co、Cr、Ni 和 Pb 的平均质量浓度分别为(1.6 ± 1.7)、(5.6 ± 3.1)、(7.2 ± 3.3)和(59.3 ± 45.6) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占痕量重金属元素总质量浓度的 0.4%、1.6%、2.1% 和 16.9%。

除了 Cr 外, Mn、Ni、Pb、V 等 4 种痕量重金属的均值均小于 WHO (World Health Organization) 参考限值或《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) (见表 3)。由于本研究测得的 Cr 为总 Cr 浓度而非 Cr(VI), Cr(VI) 可根据大气颗粒物 Cr(VI) 和总 Cr

平均比值(0.13)进行估算^[21]。估算的大气 Cr(VI) 的浓度为 $0.73 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 显著高于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) Cr(VI) 年均浓度参考值和 WHO 在风险水平 1:100 000 时 Cr(VI) 的限值要求 ($0.25 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)。可知珠海大气 Cr 污染比较严重。

整体上看, 全部地壳元素和大部分痕量重金属元素(除 Ni、Co 和 V 外)均呈现出秋冬季典型月高于春夏季典型月, 并与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的季节变化特征一致^[5]。这主要是由于冬季珠海地区受到内陆气团的影响, 而夏季主要受到来自海洋的洁净海风的影响(见图 2)。值得注意的是, 致癌重金属元素 Co 夏季典型月最高, 其次为冬春季典型月, 秋季典型月最低, 表明夏季典型月可能存在 Co 的特殊来源, 有待进一步研究; Ni 和 V 春季典型月浓度显著高于其它季节典型月, 主要是由于 Ni 和 V 在春季典型月受到特定污染源排放的影响, 进一步的分析见 2.2 节。

表3 珠海市郊区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Elemental concentrations of the $\text{PM}_{2.5}$ from the suburb of Zhuhai City/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

元素	春季典型月 (<i>n</i> = 30)	夏季典型月 (<i>n</i> = 32)	秋季典型月 (<i>n</i> = 31)	冬季典型月 (<i>n</i> = 31)	年均值 (<i>n</i> = 124)	WHO 参考限值 ^[22]	环境空气 质量标准
Al	223 ± 87	256 ± 144	349 ± 181	405 ± 220	309 ± 179	— ¹⁾	—
Si	226 ± 88	202 ± 114	417 ± 163	525 ± 223	342 ± 205	—	—
Ca	86.9 ± 27.3	77.2 ± 28.0	143 ± 61	179 ± 110	122 ± 78	—	—
Fe	158 ± 68	99.7 ± 53.1	262 ± 128	330 ± 120	212 ± 132	—	—
Ti	13.4 ± 8.4	9.6 ± 5.6	21.1 ± 11.3	27.1 ± 13.1	17.7 ± 12.0	—	—
地壳元素总浓度	708 ± 213	645 ± 269	1 155 ± 503	1 466 ± 492	994 ± 514	—	—
Ba	42.2 ± 23.7	41.5 ± 22.0	55.8 ± 30.2	54.5 ± 33.9	48.5 ± 28.3	—	—
Co	1.5 ± 1.6	2.3 ± 1.9	1.0 ± 1.1	1.6 ± 1.8	1.6 ± 1.7	—	—
Cr	4.3 ± 2.6	4.2 ± 2.8	7.2 ± 2.9	6.8 ± 3.2	5.6 ± 3.1	0.25 ²⁾	0.025 ³⁾
Cu	10.9 ± 9.9	6.7 ± 6.1	27.6 ± 18.1	36.2 ± 12.5	20.3 ± 17.2	—	—
Mn	21.5 ± 11.7	16.7 ± 10.0	31.1 ± 15.8	42.4 ± 13.2	27.9 ± 16.1	150	—
Ni	9.3 ± 2.6	5.3 ± 2.5	7.0 ± 3.3	7.4 ± 3.6	7.2 ± 3.3	25	—
Pb	40.6 ± 22.3	20.0 ± 13.6	75.4 ± 42.0	101.9 ± 44.2	59.3 ± 45.6	500	500
Sb	22.2 ± 15.1	19.5 ± 15.7	23.4 ± 14.2	22.4 ± 15.3	21.8 ± 15.0	—	—
V	22.0 ± 9.6	5.3 ± 4.6	11.0 ± 9.3	10.2 ± 9.2	12.0 ± 10.3	1 000	—
Zn	96.3 ± 69.3	41.6 ± 49.6	199 ± 106	263 ± 106	149 ± 122	—	—
痕量元素总浓度	271 ± 124	163 ± 87.6	424 ± 192	546 ± 183	351 ± 211	—	—
元素总浓度	978 ± 308	808 ± 319	1 580 ± 678	19 49 ± 720	1 334 ± 709	—	—

1) “—”表示标准中没有相应的限值要求; 2) 因 WHO 没有对 Cr 的限值要求, 此处给出 WHO 对 Cr(IV) 在风险水平 1:100 000 时的限值要求做参考; 3) 中国环境空气质量标准(GB 3095-2012)中附录 A 规定的参考年均限值浓度

由表 4 可知, 珠海市大气 Fe、Ca、Zn、Mn、Cr 等元素平均质量浓度显著低于我国其它城市, Pb 和 Cu 等元素与其它城市差别不明显。值得注意的是, 珠海 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ni 元素的平均浓度却显著高于广州、武汉、贵阳、成都、黄石等城市。由于 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Ni 元素是沿海地区船舶排放的标志污染物^[23], 这表明珠三角沿海地区受到较为明显的船舶污染源的影响。

2.1.2 富集因子分析

富集因子可定量反映元素在大气颗粒物中的富集程度, 可用于评价自然来源和人为来源对大气颗粒物中元素的相对贡献^[30]。以 Al 为参比元素, 获得珠海大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Sb、Zn、Pb、Cu、Ni、Ba、Ca、Co、V、Cr、Mn、Fe、Ti 等 13 种元素的富集因子(图 3)。通常情况下, 当 EF 大于 10 时, 说明该元素富集明显, 主要来源于人为源^[19]。由图 3 可知, 大部

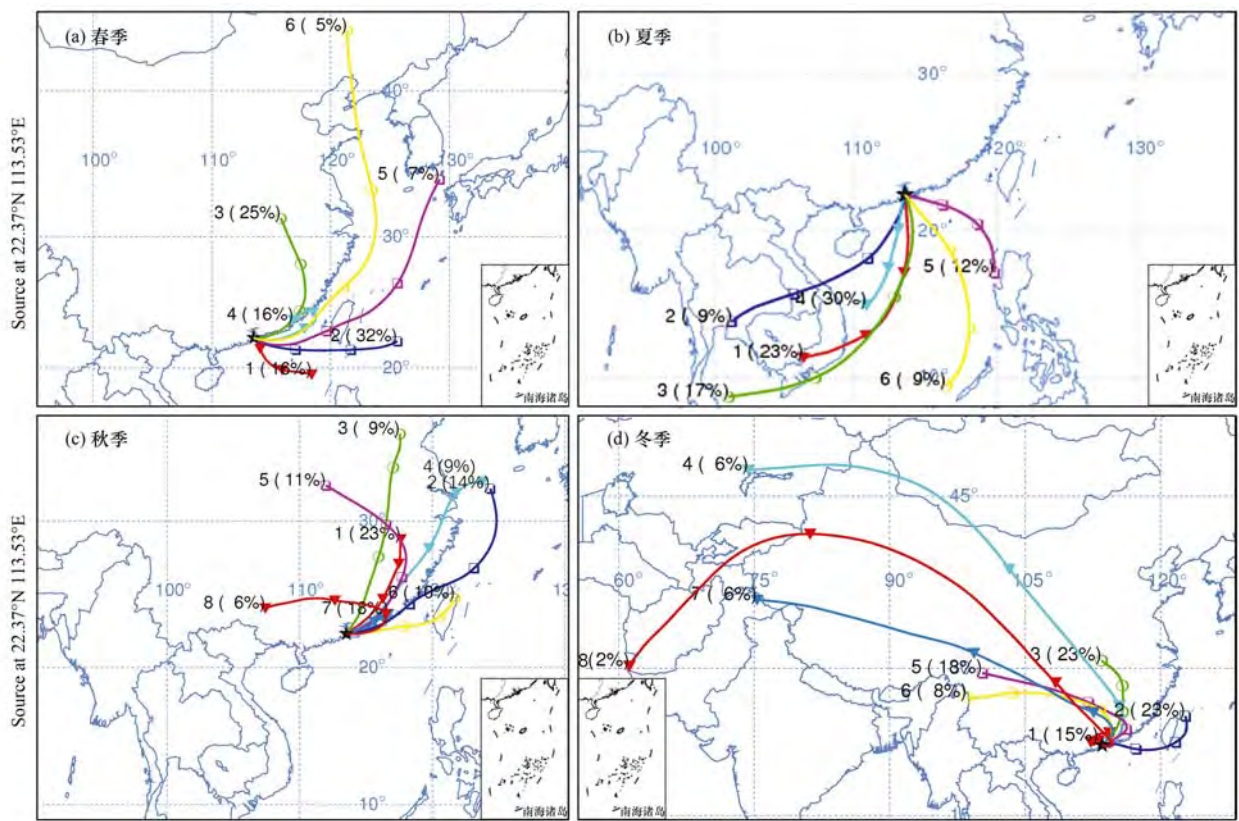


图 2 珠海市郊区采样点海拔 500 m 处 4 个季节典型月的 72 h 后向轨迹聚类结果
Fig. 2 Analytical results of 72 h air mass back trajectories arriving at 500 m elevation to the suburb of Zhuhai city in the typical months of the four seasons

表 4 珠海市与国内主要城市大气 PM_{2.5} 中主要元素浓度年均值/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Annual concentrations of major elements in PM_{2.5} in Zhuhai and other cities in China/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

城市	年份	Fe	Ca	Zn	Pb	Cu	Ni	Mn	Cr	Sb	文献
珠海	2014	212	122	149	59	20	7.2	30	5.6	22	本研究
广州	2014	353	195	225	77	37	4	34	9	20	[5]
北京	2009 ~ 2010	1 490	2 420	320	140	40	10	70	20	—	[24]
天津	2009 ~ 2010	2 020	3 280	750	220	140	10	100	10	—	[24]
石家庄	2009 ~ 2010	1 840	4 270	680	300	40	10	120	10	—	[24]
上海	2009 ~ 2010	1 328	3 008	236	59	15	9	66	9	—	[25]
武汉	2012 ~ 2013	1 680	4 300	290	158	25.3	4.8	97	7.9	—	[26]
贵阳	2013 ~ 2014	507	820	268	51	127	3.9	67	55	—	[27]
合肥	2014	900	1 850	280	100	30	—	70	10	—	[28]
成都	2009 ~ 2010	—	—	—	321	—	5.1	138	18	11	[10]
温州	2015	910	800	510	63	31	12	53	38	—	[29]
黄石	2015	1 661	1 566	327	137	83	3.1	48	40	—	[17]

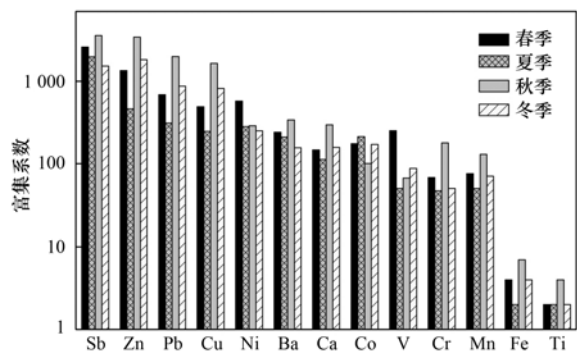


图 3 珠海市郊区大气 PM_{2.5} 中元素的富集因子
Fig. 3 Enrichment factors of the elements in the PM_{2.5} from the suburb of Zhuhai City

分痕量重金属富集因子秋冬季典型月高于春夏季典型月，与其典型月浓度特征基本一致，进一步表明秋冬季典型月人为污染源对珠海大气痕量重金属的影响比较明显。Sb、Zn、Pb、Cu、Ni、Ba、Ca、Co 元素四季典型月的富集因子均大于 100（年均值范围为：172 ~ 2 426），表明这 8 种元素富集比较明显。V 春季典型月富集因子大于 100，Cr、Mn 秋季典型月富集因子大于 100，其他季节典型月介于 10 和 100 之间（V、Cr 和 Mn 富集因子均值分别为：117、87 和 82），表明 V、Cr、Mn 富集也比较明显。整体而言，痕量有毒重金属元素

Pb、Ni、Co、Sb 富集程度均较高,受人为来源影响较为明显.

2.2 重金属来源分析

为了进一步了解珠海大气痕量重金属的可能来源,本研究利用主成分分析模型获得 4 种主要污染源(见表 5).4 个主成分因子累计解释总方差的 81%,表明 4 类污染源可以较好地解释上述痕量重金属的可能来源.因子 1 解释了总方差的 53.4%,其中载荷较高的元素多达 8 个,分别是 Si、Ca、Ti、Fe、Zn、Pb、Cu、Mn. 其中 Cu 和 Zn 主要来源于机动车的尾气排放、轮胎磨损及工业排放^[31]; Pb 主要来源于机动车尾气、有色冶炼排放与燃煤排放^[32]. 而且 Pb 与 Cu 和 Zn 相关性极显著(Pb 与 Cu: $R=0.90$, $P<0.01$; Pb 与 Zn: $R=0.92$, $P<0.01$),表明三者可能共源,来自于交通和工业排

放. Si、Fe、Ti 为地壳元素,主要来自于自然来源,反映了土壤矿尘等自然源的影响. Mn 的人为来源包括燃煤、金属冶炼和汽油抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰等^[4],自然来源主要有土壤排放^[4]. 结合相关性分析可知, Mn 与地壳元素 Fe、Ti 以及人类来源为主的 Pb、Cu、Zn 均呈极显著相关,且相关系数较大(R 均大于 0.7, 见表 6),表明 Mn 元素可能受到人为来源和自然来源共同的影响. 这与 2.1.2 节中 Mn 元素的富集因子(年均值介于 10~100 之间,有一定程度富集)特征相符. 此外,因子 1 中高载荷元素浓度普遍呈秋冬典型月高,春夏典型月低特征,显示其受到一定盛行风向的影响(图 2). 综上所述,交通排放、金属冶炼、自然矿尘以及区域输送等多种污染源对因子 1 均有贡献,其反映复合污染的影响.

表 5 珠海市郊区大气 PM_{2.5} 中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 the PM _{2.5} from the suburb of Zhuhai City				
金属	主因子 1	主因子 2	主因子 3	主因子 4
Al	0.657	-0.151	-0.078	0.126
Si	0.946	0.004	0.035	-0.002
Ca	0.897	-0.056	-0.115	0.030
Ti	0.876	-0.112	0.305	0.089
V	-0.212	0.913	-0.069	0.064
Cr	0.627	-0.033	0.516	0.171
Mn	0.869	-0.129	0.074	0.068
Fe	0.959	-0.037	0.171	0.064
Co	-0.029	-0.005	0.114	-0.889
Ni	0.023	0.920	0.233	0.014
Cu	0.938	-0.059	0.074	0.066
Zn	0.958	-0.008	0.132	0.081
Sb	0.004	0.114	0.888	0.017
Ba	0.165	0.083	0.342	0.584
Pb	0.944	0.012	0.050	0.025
贡献率/%	53.4	13.0	7.6	6.8
累计贡献率/%	53.4	66.4	74.0	80.8

1) 黑体字代表载荷因子数值较高

因子 2 解释了总方差的 13.0%,其中载荷较高的元素是 Ni 和 V. 相关性分析显示两者极显著相关($R=0.74$, $P<0.01$),表明两者可能具有共同来源. 有研究显示港口、码头等区域大气 PM_{2.5} 中 Ni 与 V 的浓度较高^[23],因此 Ni 与 V 常作为沿海地区船舶排放的标志污染物^[33, 34]. 值得注意的是, Ni 与 V 春季典型月平均质量浓度显著高于其它 3 个季节典型月(分别是其它 3 个季典型月平均质量浓度的 1.4 倍和 2.5 倍),这可能与珠海春季盛行风为偏东风(见图 2),受到上风向两个特大港口城市深圳和香港的船舶污染物输送影响有关. 据此判断因子 2 主要反映船舶污染源排放的影响.

因子 3 解释了总方差的 7.6%,载荷较高的元素是 Sb 和 Cr. 在我国 Sb 主要来源于燃煤(62%)和有色金属冶炼(27%)^[35],可用作燃煤排放的标志污染物^[5]. 此外, Cr 来源于燃煤燃油过程以及钢铁、电镀、皮革颜料等工业排放^[4, 36]. 综合两者的来源推断,因子 3 主要反映燃煤排放的影响.

因子 4 占总方差 6.8%,载荷较高的元素为 Ba. 该元素可来源于油墨印刷、电子工业污染物,考虑到珠海本地拥有大型电子工业园,因此推断因子 4 主要反映电路板制造工业排放的影响. 综上所述,珠三角郊区城市珠海大气 PM_{2.5} 中重金属的主要来源为区域复合污染、船舶污染物排放、燃煤污染物排放和电子工业排放.

表 6 元素相关性分析¹⁾

Table 6 Correlation analysis of the elements

	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Ba	Pb
Al	1.00														
Si	0.50**	1.00													
Ca	0.36**	0.73**	1.00												
Ti	0.40**	0.77**	0.55**	1.00											
V	-0.21	-0.24	-0.08	-0.27	1.00										
Cr	0.27**	0.53**	0.39**	0.64**	-0.16	1.00									
Mn	0.38**	0.70**	0.5**	0.83**	-0.23	0.56**	1.00								
Fe	0.44**	0.88**	0.66**	0.91**	-0.22	0.62**	0.87**	1.00							
Co	-0.04	0.03	0.01	-0.05	-0.10	-0.09	-0.11	-0.02	1.00						
Ni	-0.10	0.00	0.13	-0.03	0.74**	0.05	-0.11	0.00	0.02	1.00					
Cu	0.42**	0.83**	0.67**	0.83**	-0.27	0.57**	0.80**	0.89**	-0.06	-0.06	1.00				
Zn	0.43**	0.85**	0.66**	0.88**	-0.21	0.64**	0.85**	0.95**	-0.04	0.01	0.94**	1.00			
Sb	0.00	0.12	0.03	0.29**	-0.09	0.26**	0.18	0.20	0.00	0.08	0.19	0.19	1.00		
Ba	0.15	0.31**	0.25**	0.36**	-0.10	0.28**	0.21**	0.32**	-0.13	0.02	0.29**	0.34**	0.03	1.00	
Pb	0.39**	0.82**	0.61**	0.78**	-0.26	0.55**	0.76**	0.85**	-0.05	-0.04	0.90**	0.92**	0.22	0.28**	1.00

1) ** 表示 $\alpha=0.01$ 水平上, 相关性极显著 (双侧检验); 加粗表示相关系数较大

2.3 重金属的健康风险分析

应用美国 EPA 推荐的健康风险评价模型对大气 PM_{2.5} 中重金属 (包括 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Ba 和 Sb) 进行非致癌健康风险评价, 其中对致癌重金属 Cr、Ni、Co 和 Pb 进行了致癌健康风险评价. 非致癌金属的暴露风险系数 HQ 和致癌金属的暴露风险值 ILCR 值统计结果见表 7. 从中可见, 观测期间, 除儿童对 Mn 元素的 HQ 外, 其它元素对成年人和儿童的健康风险系数 HQ 均低

于 EPA 规定限值 1^[20], 说明其非致癌风险较小. Mn 元素对儿童的暴露系数为 1.1 (大于 1), 表明 Mn 对儿童存在一定非致癌风险^[8]. 长期接触 Mn 可引起类似帕金森综合症类的神经症状^[37]. 由 2.2 节可知, Mn 主要来源于交通排放, 因此应当加强对交通源的管控, 同时尽量避免儿童机动车尾气的直接暴露. 综合来讲, 大部分金属的非致癌健康风险对人群类别的影响依次是儿童 > 成年男性 > 成年女性.

表 7 珠海市郊区大气 PM_{2.5} 中非致癌重金属暴露风险系数和重金属致癌暴露风险值

Table 7 Exposure risk coefficients of non-carcinogenic metals and carcinogenic heavy metals in atmospheric PM_{2.5} from the suburb of Zhuhai City

元素	危险系数 HQ			终生增量致癌风险 ILCR	
	成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性
V	4.2×10^{-4}	4.0×10^{-4}	9.8×10^{-4}		
Cr	4.8×10^{-2}	4.6×10^{-2}	0.1	70×10^{-6}	63×10^{-6}
Mn	0.48	0.45	1.1		
Co	6.9×10^{-2}	6.5×10^{-2}	1.6×10^{-1}	2.3×10^{-6}	2.1×10^{-6}
Ni	8.8×10^{-5}	8.4×10^{-5}	2.0×10^{-4}	0.9×10^{-6}	0.8×10^{-6}
Cu	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.9×10^{-4}		
Zn	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}		
Pb	4.1×10^{-3}	3.9×10^{-3}	9.7×10^{-3}	2.5×10^{-6}	2.2×10^{-6}
Ba	5.9×10^{-5}	5.6×10^{-5}	1.4×10^{-4}		
Sb	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	3.1×10^{-2}		

致癌重金属 Cr、Ni、Co 和 Pb 对成年男性和女性的终生致癌风险 ILCR 值在 8.1×10^{-7} 和 7.0×10^{-5} 之间 (见表 7), 按降序排列依次是 Cr、Pb、Co、Ni. 整体上, Ni 的 ILCR 值最小, 其 ILCR 值低于 USEPA 的一般可接受风险水平 1.0×10^{-6} , 表明 Ni 对人群健康的致癌风险较小可忽略. Cr (男 70×10^{-6} , 女 63×10^{-6}) 的 ILCR 值最高, 比其它 3 种重金属高出 1 个数量级以上, 而且其 4 个季节典型月 ILCR 值均在致癌风险阈值范围内 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$),

表明存在一定致癌风险. 结合 2.2 节的分析可知, Cr 主要来源于燃煤, 应进一步加强对燃煤源的控制. Co (男 2.3×10^{-6} , 女 2.1×10^{-6}) 和 Pb (男 2.5×10^{-6} , 女 2.2×10^{-6}) 的 ILCR 值相差不大, 均在致癌风险阈值范围内 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$), 表明亦存在一定致癌风险.

3 结论

(1) 珠海大气 PM_{2.5} 中 15 种检测元素的平均总

质量浓度为 $(1\,334 \pm 709) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 2.9%, 其中地壳元素占 74%, 痕量重金属占 26%。大部分痕量重金属均值低于 WHO 参考限值, 但估算的 Cr(VI) 显著高于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 年均浓度限值。

(2) 痕量重金属中除 Cr、Mn 外, Sb、Zn、Pb、Cu、Ni、Ba、Co 和 V 等 8 元素富集因子均值均大于 100, 其中 Sb 元素富集因子最大(2426), V 元素富集因子相对最低(117)。

(3) 主成分分析表明区域输送污染源、船舶源、燃煤和电子工业是上述痕量重金属的主要来源, 其贡献率分别为 53.4%、13.0%、7.6% 和 6.8%。

(4) 风险分析结果表明, 除 Mn 元素对儿童存在一定非致癌风险外, 其他元素对成年人和儿童的非致癌风险较小。致癌重金属 Cr、Co 和 Pb 的 ILCR 值在致癌风险阈值范围内($10^{-6} \sim 10^{-4}$), 表明存在一定致癌风险, 其中 Cr 的终生致癌风险最高, 比其它 3 种致癌重金属高出 1 个数量级以上。

参考文献:

- [1] Samet J M, Dominici F, Currier I C, *et al.* Fine particulate air pollution and mortality in 20 U. S. cities, 1987-1994[J]. The New England Journal of Medicine, 2000, **343**(24): 1742-1749.
- [2] United States Environmental Protection Agency. The clean air act amendments of 1990 list of hazardous air pollutants[EB/OL]. <https://www3.epa.gov/airtoxics/orig189.html>, 2016-02-24.
- [3] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profiles information sheet[EB/OL]. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/docs/index.html>, 2018-10-11.
- [4] 谭吉华, 段青春. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, **30**(2): 145-155.
Tan J H, Duan J C. Heavy metals in aerosol in China: pollution, sources, and control strategies [J]. Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013, **30**(2): 145-155.
- [5] Tao J, Zhang L M, Cao J J, *et al.* Source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China-With emphasis on ship emissions [J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 1559-1570.
- [6] 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 $\text{PM}_{2.5}$ in Tianjin, China[J]. Particuology, 2015, **20**: 104-109.
- [7] 景慧敏. 北京可吸入颗粒物中元素地球化学特征与健康风险评估[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [8] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, *et al.* Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, **57**: 146-152.
- [9] 胡子梅, 王军, 陶征楷, 等. 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 重金属污染水平与健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(12): 3399-3406.
Hu Z M, Wang J, Tao Z K, *et al.* Pollution level and health risk assessment of heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$, Shanghai [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(12): 3399-3406.
- [10] 李友平, 刘慧芳, 周洪, 等. 成都市 $\text{PM}_{2.5}$ 中有毒重金属污染特征及健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2225-2232.
Li Y P, Liu H F, Zhou H, *et al.* Contamination characteristics and health risk assessment of toxic heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ in Chengdu [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(7): 2225-2232.
- [11] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧, 等. 广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度[J]. 环境化学, 2008, **27**(3): 322-326.
Zhao J P, Tan J H, Bi X H, *et al.* The mass concentrations of inorganic elements in atmospheric particles during haze period in Guangzhou [J]. Environmental Chemistry, 2008, **27**(3): 322-326.
- [12] 张洛红, 范芳, 蒋炜炜, 等. 珠三角地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属污染水平及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(1): 370-380.
Zhang L H, Fang F, Jiang W W, *et al.* Concentrations and health risk assessment of heavy metals in atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(1): 370-380.
- [13] 杜金花, 张宜升, 何凌燕, 等. 深圳某地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的污染特征及健康风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(9): 838-840.
- [14] Tan J H, Duan J C, Ma Y L, *et al.* Source of atmospheric heavy metals in winter in Foshan, China [J]. Science of the Total Environment, 2014, **493**: 262-270.
- [15] Xu H M, Cao J J, Ho K F, *et al.* Lead concentrations in fine particulate matter after the phasing out of leaded gasoline in Xi'an, China [J]. Atmospheric Environment, 2012, **46**: 217-224.
- [16] Tasdemir Y, Kural C, Cindoruk S S, *et al.* Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere [J]. Atmospheric Research, 2006, **81**(1): 17-35.
- [17] 虎彩娇, 成海容, 李锦伦, 等. 黄石市大气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素特征及重金属生态风险评估[J]. 环境化学, 2018, **37**(1): 138-145.
Hu C J, Cheng H R, Li M L, *et al.* Characteristics of elements and ecological risk assessment of heavy metals in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in Huangshi [J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(1): 138-145.
- [18] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 101-336.
- [19] Veyseyre A, Moutard K, Ferrari C, *et al.* Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(2): 415-425.
- [20] United States Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for Superfund. Volume I: Human health evaluation manual (part A) [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, U. S. Environmental Protection Agency, 1989. 636-640.
- [21] 戴塔根, 罗莹华, 梁凯. 重金属在不同粒径 PM_{10} 中的含量与形态 [J]. 地球科学与环境学报, 2006, **28**(4): 87-91.
Dai T G, Luo Y H, Liang K. Contents and form of heavy metal in PM_{10} of different diameters [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2006, **28**(4): 87-91.
- [22] Krzyzanowski M. WHO air quality guidelines for Europe [J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues, 2008, **71**(1): 47-50.

- [23] Zhao M J, Zhang Y, Ma W C, *et al.* Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **64**: 277-286.
- [24] Zhao P S, Dong F, He D, *et al.* Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4631-4644.
- [25] Wang J, Hu Z M, Chen Y Y, *et al.* Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **68**: 221-229.
- [26] Zhang F, Wang Z W, Cheng H R, *et al.* Seasonal variations and chemical characteristics of PM_{2.5} in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **518-519**: 97-105.
- [27] 王珍. 贵阳市大气颗粒物 PM₁₀、PM_{2.5} 的来源解析研究 [D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2015. 12-27.
- [28] 陈刚, 刘佳媛, 皇甫延琦, 等. 合肥城区 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 季节污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(7): 1938-1946.
- Chen G, Liu J Y, Huangfu Y Q, *et al.* Seasonal variations and source apportionment of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} at urban area of Hefei, China [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(7): 1938-1946.
- [29] 郑元铸, 葛琳琳, 郑旭军, 等. 温州市区 PM_{2.5} 无机元素污染特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2017, **36**(1): 84-91.
- Zheng Y Z, Ge L L, Zheng X J, *et al.* Characteristics and source apportionment of inorganic elements in PM_{2.5} in Wenzhou, Zhejiang [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(1): 84-91.
- [30] Duce R A, Hoffman G L, Zoller W H. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? [J]. *Science*, 1975, **187**(4171): 59-61.
- [31] 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: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(17): 10127-10147.
- [32] 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 & Technology*, 2010, **44**(12): 4760-4765.
- [33] Agrawal H, Welch W A, Miller J W, *et al.* Emission measurements from a crude oil tanker at sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7098-7103.
- [34] Agrawal H, Eden R, Zhang X Q, *et al.* Primary particulate matter from ocean-going engines in the Southern California Air Basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(14): 5398-5402.
- [35] Tian H Z, Zhao D, Cheng K, *et al.* Anthropogenic atmospheric emissions of antimony and its spatial distribution characteristics in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(7): 3973-3980.
- [36] Cheng H G, Zhou T, Li Q, *et al.* Anthropogenic chromium emissions in china from 1990 to 2009 [J]. *PLoS One*, 2014, **9**(2): e87753.
- [37] Zheng N, Liu J S, Wang Q C, *et al.* Heavy metals exposure of children from stairway and sidewalk dust in the smelting district, northeast of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(27): 3239-3245.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)