

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2016032803

庄马展. 厦门大气 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1723-1732

ZHUANG Mazhan. Characteristic of elements in PM_{2.5} and health risk assessment of heavy metals at Xiamen[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1723-1732

厦门大气 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价*

庄马展**

(厦门市环境监测中心站, 厦门, 361022)

摘 要 通过在厦门市鼓浪屿、洪文和湖里进行冬夏两季的 PM_{2.5} 环境样品采集, 利用能量色散 X 射线荧光分析仪分析了其中 16 种元素 (Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Sn、Sb、Ba 和 Pb) 的浓度, 对其时空变化特征和重金属的健康风险评价进行了研究. 结果表明, Al、Si、Ca、Ti 和 Fe 等地壳元素浓度较高, 其浓度值冬高夏低. 受区域功能和排放影响, 所测元素浓度湖里点最高 (2.12 μg·m⁻³), 鼓浪屿最低 (1.15 μg·m⁻³). 富集因子计算结果表明, 地壳元素中 Ca 富集因子为 43, 与建材类物质输入有关. 受工业排放、机动车和船舶排放影响, 重金属元素富集因子普遍高于 100, 特别是 Cu、Zn、Cd、Sn 和 Sb 的富集因子高达 10³—10⁴. PMF 源解析结果表明, 厦门 PM_{2.5} 中元素来自于地壳源、机动车源、工业源、船舶源和燃煤源. 重金属元素的暴露剂量、非致癌风险和致癌风险等计算结果显示, Zn 暴露剂量最大 (儿童: 1.23×10⁻⁷ mg·(kg·d)⁻¹, 成人: 0.53×10⁻⁷ mg·(kg·d)⁻¹), Mn 非致癌暴露风险最高 (儿童: 1.20×10⁻³, 成人: 5.18×10⁻⁴), Cr 致癌暴露风险最高 (儿童: 1.80×10⁻⁷, 成人: 7.76×10⁻⁸). 相应的暴露风险为冬高夏低, 湖里点最高, 鼓浪屿最低. 总体来看, 重金属的非致癌暴露风险和致癌暴露风险均远小于判断标准, 表明厦门 PM_{2.5} 中重金属元素不存在明显的非致癌和致癌健康风险.

关键词 PM_{2.5}, 重金属元素, 富集因子, 健康风险评价, 厦门.

Characteristic of elements in PM_{2.5} and health risk assessment of heavy metals at Xiamen

ZHUANG Mazhan**

(Xiamen Environmental Monitoring Central Station, Xiamen, 361022, China)

Abstract: In order to study the temporal and spatial distribution of elements and assess the health risk of trace elements, PM_{2.5} samples were collected at three sites (Gulangyu, Hongwen and Huli) in Xiamen during winter and summer. sixteen elements (Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Ba and Pb) were analyzed by ED-XRF. The results indicate that crustal elements including Al, Si, Ca, Ti and Fe were the main components with higher values in winter and lower values in summer. Due to the regional function and emissions, the highest elemental concentration appeared at Huli site (2.12 μg·m⁻³), and the lowest elemental concentration was found at Gulangyu site (1.15 μg·m⁻³). By calculating the EF (enrichment factors) values, the crustal element Ca had a high EF value (43), which may be caused by the input of building materials. Due to the emissions from industry, vehicles and ships, EF values of heavy metal elements were far greater than 100,

2016 年 3 月 28 日收稿 (Received: March 28, 2016).

* 厦门市环保专项项目 (厦环规【2013】19 号 (10)) 和 2014 福建省环保厅科技项目.

Supported by the Xiamen Environmental Protection Special Project (厦环规【2013】19 号 (10)) and Science and Technology Project of Fujian Provincial Environmental Protection Department (2014).

** 通讯联系人: Tel: 18905925989, E-mail: 1621306988@qq.com

Corresponding author, Tel: 18905925989, E-mail: 1621306988@qq.com

especially the EF values of Cu, Zn, Cd, Sn and Sb were high as 10^3 — 10^4 . Calculated by the PMF model, main sources of elements including crustal material, industry emissions, vehicle emissions and coal burning were identified. The results of health risk assessment show that Zn had the largest exposure dose (children: $1.23 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; adults: $0.53 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$), Mn had the highest non-carcinogenic risk (children: 1.20×10^{-3} ; adults: 5.18×10^{-4}). And Cd (children: 1.80×10^{-7} ; adults: 7.76×10^{-8}) had the highest carcinogenic risk. Meanwhile, exposure risk are higher in winter and lower in summer. The Huli site has the greatest exposure risk lowest at Gulangyu. However, the non-carcinogenic risk and carcinogenic risk are much lower than the hazards index value. It is suggested that there is no obvious non-carcinogenic risk nor carcinogenic risk in Xiamen currently by heavy metal elements pollution.

Keywords: PM_{2.5}, heavy metal elements, EF (enrichment factors), health risk assessment, Xiamen.

空气污染已成为我国目前面临严峻的环境问题,特别是在人口密集的城市区域,其首要污染物主要为 PM_{2.5}.根据最新的环境空气质量新标准(GB3095—2012),2014 年 74 个重点监测城市 PM_{2.5} 仅 8 个城市空气质量达标,仍有近 90% 城市未达标.PM_{2.5}是指悬浮在大气中空气动力学直径小于 2.5 μm 的颗粒物,由于其粒径小,可以进入人体肺部,被称为细颗粒物、入肺颗粒物或细粒子.PM_{2.5}主要为人为活动排放,其组成中含有有毒成分(如重金属和多环芳烃),部分成分对太阳光有较强的吸收特性(如黑碳组分),有较长的大气滞留时间等特征,所以其对环境质量、大气能见度、人体健康及气候变化均有重要的影响^[1].

目前,PM_{2.5}对人体健康的影响和危害已引起广泛的关注,其被认为是对人体健康危害最大且代表性最强的大气污染物之一.从全球来看,PM_{2.5}在所有健康危险因素中排名第 8,2010 年全球有 322 万居民的提前死亡与 PM_{2.5}污染相关,我国同期 PM_{2.5}污染也与约 120 万居民的提前死亡相关^[1].另外,在我国 PM_{2.5}是排名第 4 位的健康危险因素(前 3 位分别是高血压、不良膳食习惯和吸烟)^[2].据世界银行测算,我国 2003 年环境成本中因空气污染造成的健康经济损失高达 1573 亿—5600 亿元^[3].

影响颗粒物危害人体健康主要有 3 个因子:粒径大小、化学组分和浓度水平^[4].其中化学组分决定颗粒物对人体器官的损伤类别和程度,如重金属元素.部分重金属进入人体后,可导致氧化性损伤,引起中毒、癌变甚至死亡.如 Pb 使人贫血,损害神经系统和脑;Mn、Cd 损坏人的神经和肾脏;Ni、Cr 具有致癌性等.与其他无机和有机污染物相比,重金属在人体的传播途径非常复杂,具有特定的目标脏器,具有形态多变(同一重金属不同价态下是否有毒性及毒性大小可能完全不同)、效果累积及不可降解等特点^[5].鉴于此,国内外已有诸多工作对 PM_{2.5}中重金属元素对人体健康的风险评价进行了研究^[6-10].

厦门市是首批经济特区和现代化国际性港口风景旅游城市,近年来成为国家重点开发的厦泉漳经济开发区和海峡西岸繁荣带的重要组成部分^[11].其冬季主要受东亚冬季风影响,内陆浓度较高的污染物在合适的气象条件下,可能会影响到厦门地区.夏季,主要受东亚南海热带季风和西太平洋副热带高压影响,7—9 月是台风季节,气流主要来自海上,空气较为清洁.之前已有诸多工作对厦门包括 PM_{2.5}在内的颗粒物化学组成及其来源开展了相关研究^[12-17].温先华等^[11, 18]分别对厦门大气降尘和 TSP 中的重金属生态风险评价进行了相关研究.但目前针对 PM_{2.5}中的重金属元素的健康风险评价工作至今没有开展.

本次工作通过讨论 PM_{2.5}中包括重金属在内的主要元素(Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Sn、Sb、Ba 和 Pb)组分的浓度特征,计算并讨论重金属元素的健康风险.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 样品采集

根据厦门市社会经济分布情况,选择厦门市常规环境空气质量观测点中的 3 个点位进行观测,分别为鼓浪屿点(GLY),洪文点(HW)和湖里点(HL),均为国控点(图 1).其中,鼓浪屿是厦门岛西南隅海面

的一个面积 1.91 km² 的小岛,绿化覆盖率 40%.岛上现没有大气污染企业,没有燃油、燃气的机动车,旅游活动活跃.湖里监测点位距湖里大道约 50 m,周边主要工业污染源主要铝业、电子、小家电、鞋类、印刷以及酒店等小中型企业.区内大型深水码头、国际机场、市政道路网、区域公路网等基础设施星罗棋布.洪文点周边则主要是居民生活与文教区,位于城市主导风向上方向,距厦门东部海域 3 km.主要交通干线莲前东路距离测点约 300 m.

为确保采样的一致性,同一采样点均采取了同一采样器.鼓浪屿为 Thermo 2300(16.7 L·min⁻¹, 美国)采样器,湖里为 MiniVol(5 L·min⁻¹, 美国)采样器,洪文点为 Thermo2000i2(16.7 L·min⁻¹, 美国).各采样仪器在采样前均进行流量校正,并定期对采样头进行清理.另外,采样前把不同采样器放在一块进行模拟采样实验,以便对比校验.本工作采样选择特氟龙滤膜(Pall, 美国)进行 PM_{2.5} 样品采集,为防止污染,各滤膜在采样前均放置在专门清洗过的片夹内,运输途中均用密封袋包装.

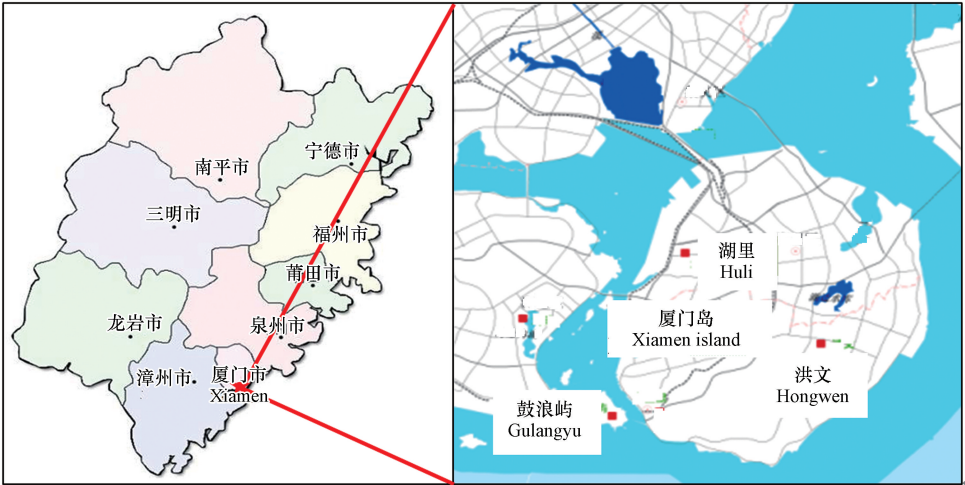


图 1 采样点分布图
Fig.1 The distribution of sampling sites

1.2 样品分析

滤膜样品中的元素组分均采用能量色散 X 射线荧光分析仪(ED-XRF)(Epsilon 5, PANalytical B. V., the Netherlands)分析.通过美国 MicroMatter 公司生产的薄膜滤纸和 NIST 2783 号标准物质进行校正.本研究选取 16 种检测元素进行分析,它们的方法检出限(MDLs, μg·cm⁻²)分别为:Al (0.066), Si (0.374), Ca (0.004), Ti (0.003), V (0.002), Cr (0.004), Mn (0.007), Fe (0.016), Ni (0.003), Cu (0.004), Zn (0.005), Cd (0.030), Sn (0.018), Sb (0.018), Ba (0.051), Pb (0.012).具体分析过程见参考文献[19].

1.3 计算方法

1.3.1 富集因子

富集因子(EF, Enrich Factor)的定义如下:

$$EF = \frac{C_x / C_{\text{样品}}}{C_x / C_{\text{参考}}}$$

(1)

式中, C_x 是指研究中感兴趣的元素浓度, C_r 为参考元素的浓度,分子为样品中待测元素与参考元素的浓度比值,分母为参考物质中待测元素与参考元素的浓度比值.一般选择地壳中分布最为广泛、含量最为稳定的元素作参考元素替代,一般用 Al、Fe、Ti 等作为参考元素,本次研究选用 Al 作为参考元素,参考物质为厦门 A 层土壤^[20].

根据富集因子大小可以将元素大体上分为 2 类:某种元素的富集因子值小于 10 时,则可以认为其主要来自于地壳元素,受人为污染较小;当富集因子大于 10 时,则认为其受到人为污染的影响,富集因子越高,其受人为活动影响越大.

1.3.2 PMF 源解析

PMF(Positive Matrix Factorization, PMF)模型是由 Paatero 和 Tapper^[21]提出的一种颗粒物源解析方法,是

美国国家环境保护局推荐的源解析工具.本次工作选用 PMF5.0 版本,模型参数及设定均参照操作手册^[22].

1.3.3 重金属吸入途径健康评价

重金属元素主要通过口途径、呼吸吸入途径和皮肤接触 3 种暴露途径对人体产生危害,本次研究只针对呼吸吸入途径的危害进行评价.暴露量的计算公式为^[23-24]:

ADD&LADD=C · IR · EF · ED/(BW · AT)

(2)

式中,ADD 为非致癌物质日均暴露剂量 ($\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$);LADD 为致癌物日均暴露剂量 ($\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$);C 为污染物浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$),IR 为呼吸速率 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$),EF 为暴露频率 ($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$),ED 为暴露年限(a),BW 为体重(kg),AT 为平均暴露时间(d).各参数取值见表 1^[25].

表 1 暴露量公式计算参数值
Table 1 Parameters for exposure calculation

参数 Parameters	物理意义 Physical meaning	单位 Unit	儿童取值 Children value	成人取值(以男性计) Adults value (male)
IR	呼吸速率	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	8.6	16.6
EF	暴露频率	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	365	365
ED	暴露年限	a	18	18—72.4
BW	体重	kg	15	67.3
AT(非致癌)	平均暴露时间	d	365×ED	365×ED
AT(致癌)			365×18	365×72.4

单一元素污染物的非致癌暴露风险值 HQ 和致癌元素的致癌暴露风险计算公式分别为:

HQ=ADD/RfD

(3)

ILCR=ADD×SF

(4)

式中,RfD 为参考剂量 ($\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$).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.ILCR 为终生增量致癌风险,表示人群癌症发生的概率;SF 为致癌倾斜因子 ($(\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})^{-1}$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 元素时空分布特征

表 2 统计了包括主要地壳元素和重金属元素的 16 种元素在不同点位和不同季节的浓度水平.总体来看,地壳元素的浓度高于重金属元素,这与它们在地壳的丰度有关.5 种地壳元素的总浓度为 $1.18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,稍低于厦门 2005 年 $1.77 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的测量结果^[12],与厦门近年来加强对城市扬尘的控制有关.同时,该数值低于福州 2007 年 $3.83 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的结果^[26],以及永安 2008 年冬季 $3.37 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的浓度值^[28],表明厦门 $\text{PM}_{2.5}$ 中来自地壳扬尘的物质较少.重金属中 Zn 浓度最高 ($0.22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,但低于厦门 2003 年 ($0.76 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 2005 年 ($0.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 的浓度值.Pb 的浓度也远低于 2003 年的浓度值.表明厦门在重金属污染方面的防控工作卓有成效.

可以看出,除 Ni 和 V 的最高值出现在鼓浪屿点(船舶排放有关)外,其余元素的最高值均是出现在湖里点,这与该点位周边污染源较多有关.作为旅游区的鼓浪屿点,其地壳元素和多数重金属元素(Cr、Mn、Cu、Cd、Sn、Sb、Ba)浓度值最低.洪文点位居民区,其 V、Ni、Zn 和 Pb 的浓度最低.从季节变化来看,3 个点位的 5 种地壳元素浓度总值均是冬季大于夏季,这与冬季降水较少,地表扬尘较多有关.同时厦门冬季多吹西北向风,来自内陆的地壳物质以及污染物很容易被吹到厦门地区.重金属元素浓度的季节变化与地壳元素不尽相同,除洪文点多数重金属元素值冬季高夏季低外,鼓浪屿和湖里点重金属元素多数为夏高冬低.这与夏季鼓浪屿周边人为活动增强,湖里点周边夏季交通繁忙,港口和机场的吞吐量增多有关.值得注意的是除洪文点冬春季 Ni 浓度变化不大外,鼓浪屿和湖里点的 V 和 Ni 的浓度均是夏高冬低,这与厦门港 7 月吞吐量远高于 1 月^[29],来自船舶的排放增多有关.

表 2 厦门不同站点 PM_{2.5} 中主要元素统计对比
Table 2 Statistics of major elements for different sites in Xiamen

元素 Elements	GLY			HW			HL			年均 Annual	厦门 ^[8] (2003)	厦门 ^[13] (2005, 冬/夏)	福州 ^[26]	北京 ^[27]
	冬季 Winter	夏季 Summer	冬季 Winter	夏季 Summer	冬季 Winter	夏季 Summer	冬季 Winter	夏季 Summer	冬季 Winter					
Al ^a	0.15±0.44	0.11±0.54	0.40±0.12	0.15±0.12	0.40±0.09	0.46±0.39				0.28		0.46/0.19	0.47	0.49
Si ^a	0.47±0.14	0.21±0.17	0.900±0.29	0.28±0.31	0.85±0.21	0.32±0.39				0.51		1.39/0.48	1.86	1.89
Ca ^a	0.08±0.03	0.05±0.02	0.19±0.06	0.07±0.04	0.18±0.05	0.13±0.05				0.12		0.18/0.16	0.80	1.05
Ti	11.36 ±4.63	5.33 ±3.85	24.56±10.64	9.35±7.29	41.28±19.34	19.03±15.40				18.49	55.00	33.00/14.00	40	36
V	7.15 ±6.95	19.70 ±11.76	4.18±3.57	8.65±8.52	7.18±9.09	18.83±13.88				10.95				
Cr	7.24±2.34	4.01±1.38	11.47±3.05	4.43±2.14	7.27±4.89	10.55±3.11				7.49				
Mn	34.74 ±12.12	14.35± 7.63	43.06±12.89	13.20±8.20	35.03±16.81	35.81±13.90				29.36	65		50	62
Fe ^a	0.25±0.08	0.11±0.06	0.36±0.11	0.12±0.08	0.42±0.12	0.24±0.10				0.25	0.76	0.41/0.17	0.66	1.09
Ni	4.47 ±2.76	6.29± 3.02	4.60±1.70	4.31±2.91	4.87±2.74	7.66±3.68				5.37			180	28
Cu	27.97± 18.08	19.01± 15.30	38.07±23.20	15.46±9.12	29.83±20.48	25.69±9.26				26.00				37
Zn ^a	0.28±0.13	0.13±0.10	0.27±0.10	0.08±0.09	0.38±0.17	0.16±0.10				0.22	0.70	0.52/0.26	0.28	0.31
Cd	3.94 ±3.29	3.72±2.77	12.00±5.22	5.02±4.73	16.85±11.16	19.81±33.65				10.22			10	
Sn	26.80 ±11.44	18.62±8.93	43.56±14.54	16.69±7.45	23.28±17.20	59.48±38.20				31.41				
Sb	10.44 ±3.41	9.85± 5.21	19.11±9.05	7.68±3.52	11.26±8.40	29.62±15.96				14.66				
Ba	45.29 ±10.64	38.16±5.23	95.38±26.02	36.57±9.88	20.47±20.52	140.80±76.81				62.78				88
Pb	110.91±49.27	37.13±26.15	109.50±42.32	24.66±21.49	114.23±55.42	37.26±20.84				72.28	290		40	117

^a粗体元素单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其余为 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. ^aUnit of bold elements is $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the rest is $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

根据我国 2012 年《环境空气质量标准》,Pb 在空气中浓度限值为 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,厦门市 3 个采样点的 Pb 污染值均低于 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,在标准值之内,均值为 $0.072\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;Cd 在空气中浓度限值为 $0.005\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,除鼓浪屿外,洪文和湖里点均超标,特别是湖里点平均值为 $0.018\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,超标 3.6 倍.

2.2 富集因子

不同站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中各元素的富集因子结果及其对比情况见图 2.由于参考元素为 Al,且参考物质没有给出 Si 的浓度,因此计算了其余 13 种元素的富集因子.可以看出,地壳元素中 Ti 和 Fe 的富集因子均小于 10,表明它们受人为活动影响较小,主要为自然源.虽然 Ca 浓度低于 2005 年的观测结果,但其在鼓浪屿、洪文和湖里点的富集因子分别为 34、45 和 54,平均值为 43,说明厦门 Ca 有明显的人为源影响.这可能与厦门本地 Ca 本底值较低,但近年来基础建设较多,外来建筑材料输入有关.

对于重金属元素,可以看出它们的富集因子普遍高于 100,特别是 Cu、Zn、Cd、Sn 和 Sb 的富集因子高达 $10^3\text{--}10^4$,湖里点 Cd 的富集因子甚至超过 10 万,表明人为活动对厦门 $\text{PM}_{2.5}$ 中的重金属有显著的贡献.研究结果显示,V 和 Ni 与船舶排放有关;Cu、Sn 和 Sb 与机动车磨损排放有关;Zn、Cd 和 Pb 与工业排放有关.值得注意的是,虽然某些重金属元素的最高值出现在湖里点,但富集因子最高值却出现在鼓浪屿点,例如 Cu、Sb 和 Pb.这说明鼓浪屿作为旅游区,更容易受到人为污染物的影响(露天烧烤、航运、火电与工业燃煤排放等).

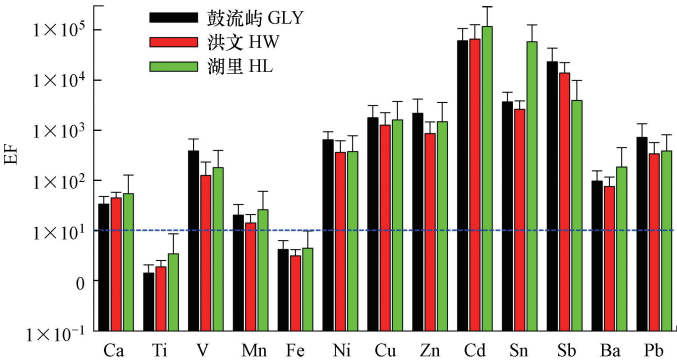


图 2 不同区域元素富集因子对比
Fig.2 Comparison of EF values among different sites

2.3 PMF 源解析结果

PMF 源解析结果如图 3 所示.根据 SPSS 软件得到的主成分分析结果,本次结果共得到 5 个因子,代表了 5 种主要来源.

因子 1 中 Sb 贡献率高于其他元素,该元素与机动车排放有关.另外,与机动车磨损有关的 Fe 贡献率和浓度也较高.表明因子 1 主要代表了机动车排放.因子 2 中 Al、Si、Ca 和 Cr 的浓度和贡献率明显高与其他元素,另外 Ti、Mn 和 Fe 的贡献比例也较高,表明因子 2 主要代表了地壳元素来源.因子 3 中可以看,虽然 Cu、Sn 和 Sb 的贡献率也较高,但 V 和 Ni 的贡献率明显极高,这两种元素一般认为是船舶排放的指示元素^[30].表明该因子 3 主要为船舶排放,这与厦门为我国十大港口之一,吞吐量较大有关.因子 4 中 Pb 贡献率明显高于其他元素,随着 Pb 作为添加剂在汽油中禁止使用,诸多研究表明燃煤是 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Pb 的主要来源^[31],同时还有 Mn^[32],Mn 在本次因子 4 中也有较高的贡献和浓度,表明因子 4 代表了燃煤源.因子 5 中与工业生产有关的 Zn、Cd 和 Pb 表现出较高的贡献比例和浓度,说明因子 5 代表冶金、涂料、印染等工业源.

另外,从各因子的贡献比例来看(图 4),代表地壳源的因子 2 贡献最高,这与该因子主要来自于地壳元素,其浓度较高有关.其次为因子 1、因子 5 和因子 3,这三种来源的贡献基本一致,表明机动车源、工业源和船舶源对厦门 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要元素的贡献均较大.与北方城市不同,代表燃煤源的因子 4 对 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要元素的贡献较小.

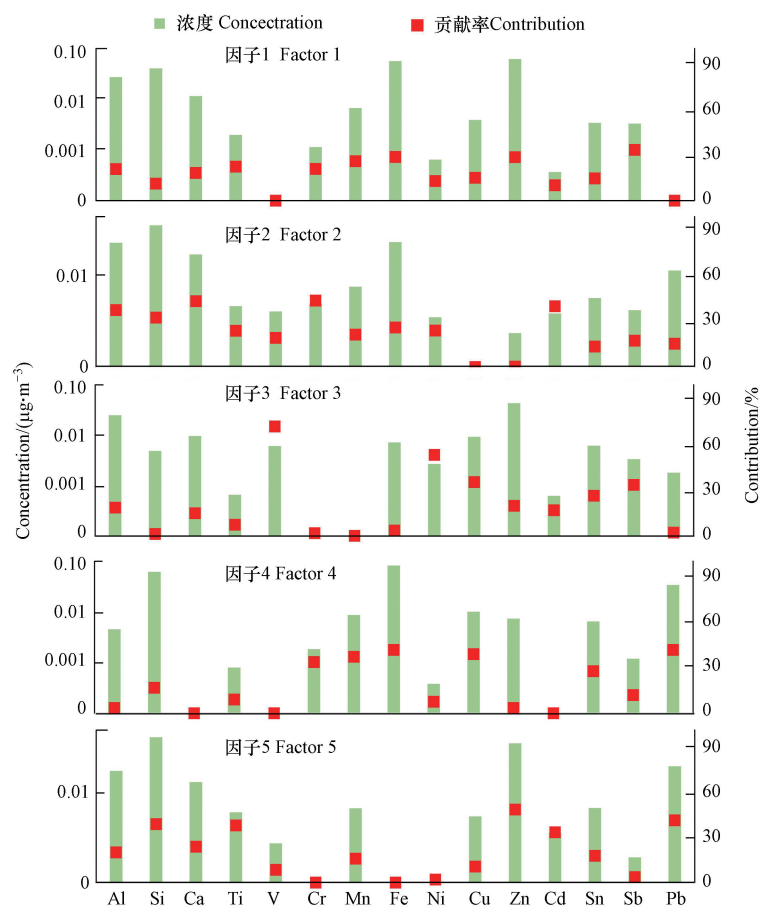


图 3 PMF 源解析结果

Fig.3 Source profiles of elements calculated by PMF

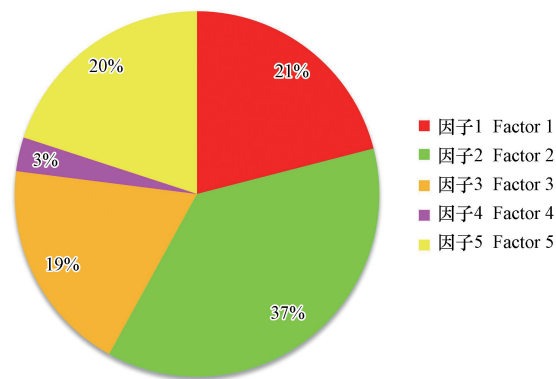


图 4 各因子贡献比例

Fig.4 Contribution of different factors

2.4 健康效应评估

不同重金属元素吸入暴露量见表 3.计算结果表明,对于儿童和成人非致癌重金属暴露剂量的大小顺序为:Zn、Pb、Ba、Mn、Cu、Sb 和 V,致癌重金属暴露剂量大小顺序为 Cd、Cr 和 Ni.非致癌和致癌暴露剂量均是儿童远高于成人,约为 2.3 倍,表明儿童的暴露风险高于成人.另外,除 V 的暴露剂量最高值出现在鼓浪屿点,其余重金属暴露剂量均是湖里点最高(表 3),这与重金属元素浓度的空间变化特征类似.总体来看,夏季暴露剂量高于冬季,这与重金属浓度夏季较高有关.与其他研究结果相比,厦门的非致癌和致癌暴露剂量低于太原和天津^[10, 24],如太原非致癌元素 Zn 和致癌元素 Ni 的暴露剂量分别 $3.09\times 10^{-6}\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $9.42\times 10^{-8}\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$.表明厦门 PM_{2.5} 中重金属元素的暴露风险较低.

表 3 厦门不同区域重金属日暴露量($\times 10^{-9}$)

Table 3 Heavy metal daily exposure value at different site in Xiamen

元素 Elements	儿童 Children						成人 Adults					
	GLY		HW		HL		GLY		HW		HL	
	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
V	4.10	11.29	2.40	4.96	4.12	10.80	1.76	4.86	1.03	2.13	1.77	4.64
Cr	4.15	2.30	6.58	2.54	4.17	6.05	1.79	0.99	2.83	1.09	1.79	2.60
Mn	19.92	8.23	24.69	7.57	20.08	20.53	8.57	3.54	10.62	3.26	8.64	8.83
Ni	2.56	3.61	2.64	2.47	2.79	4.39	1.10	1.55	1.13	1.06	1.20	1.89
Cu	16.04	10.90	21.83	8.86	17.10	14.73	6.90	4.69	9.39	3.81	7.36	6.34
Zn	160.66	73.38	155.01	45.21	218.38	90.58	69.12	31.57	66.69	19.45	93.95	38.97
Cd	2.26	2.13	6.88	2.88	9.66	11.36	0.97	0.92	2.96	1.24	4.16	4.89
Sb	5.99	5.65	10.96	4.40	6.46	16.98	2.58	2.43	4.71	1.89	2.78	7.31
Ba	25.97	21.88	54.68	20.97	11.74	80.73	11.17	9.41	23.53	9.02	5.05	34.73
Pb	63.59	21.29	62.78	14.14	65.49	21.36	27.36	9.16	27.01	6.08	28.18	9.19

从计算结果总体来看(表 4),与暴露剂量的大小顺序不同,重金属非致癌风险值对于儿童和成人均是 Mn 最高,分别为 1.20×10^{-3} 和 5.18×10^{-4} ,其次为 Pb、Cr、Cd、Zn、Cu 和 Ni.另外,可以看出厦门 $PM_{2.5}$ 中重金属元素吸入途径非致癌风险值对于儿童和成人分别为 1.37×10^{-3} 和 5.90×10^{-4} ,均远低于 1,表明无明显非致癌风险.同时可以看出,儿童的非致癌风险值高于成人,表明儿童暴露风险更高.各重金属暴露风险值也存在一定的时空差异,多数重金属元素的暴露风险值为冬季高于夏季,周边污染源较多的湖里点风险值较高,旅游区的鼓浪屿暴露风险值最低.

表 4 重金属吸入途径非致癌风险值(HQ)

Table 4 Heavy metal inhalation non-carcinogenic exposure value

元素 Elements	儿童 Children						成人 Adults					
	GLY		HW		HL		GLY		HW		HL	
	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
Cr	1.45×10^{-4}	8.04×10^{-5}	2.30×10^{-4}	8.88×10^{-5}	1.46×10^{-4}	2.11×10^{-4}	6.24×10^{-5}	3.46×10^{-5}	9.89×10^{-5}	3.82×10^{-5}	6.27×10^{-5}	9.10×10^{-5}
Mn	1.42×10^{-3}	5.88×10^{-4}	1.76×10^{-3}	5.41×10^{-4}	1.43×10^{-3}	1.47×10^{-3}	6.12×10^{-4}	2.53×10^{-4}	7.59×10^{-4}	2.33×10^{-4}	6.17×10^{-4}	6.31×10^{-4}
Ni	1.24×10^{-7}	1.75×10^{-7}	1.28×10^{-7}	1.20×10^{-7}	1.36×10^{-7}	2.13×10^{-7}	5.35×10^{-8}	7.53×10^{-8}	5.51×10^{-8}	5.16×10^{-8}	5.83×10^{-8}	9.17×10^{-8}
Cu	3.99×10^{-7}	2.71×10^{-7}	5.43×10^{-7}	2.20×10^{-7}	4.25×10^{-7}	3.66×10^{-7}	1.72×10^{-7}	1.17×10^{-7}	2.34×10^{-7}	9.49×10^{-8}	1.83×10^{-7}	1.58×10^{-7}
Zn	5.34×10^{-7}	2.44×10^{-7}	5.15×10^{-7}	1.50×10^{-7}	7.26×10^{-7}	3.01×10^{-7}	2.30×10^{-7}	1.05×10^{-7}	2.22×10^{-7}	6.46×10^{-8}	3.12×10^{-7}	1.29×10^{-7}
Cd	2.26×10^{-6}	2.13×10^{-6}	6.88×10^{-6}	2.88×10^{-6}	9.66×10^{-6}	1.14×10^{-5}	9.72×10^{-7}	9.18×10^{-7}	2.96×10^{-6}	1.24×10^{-6}	4.16×10^{-6}	4.89×10^{-6}
Pb	1.81×10^{-5}	6.05×10^{-6}	1.78×10^{-5}	4.02×10^{-6}	1.86×10^{-5}	6.07×10^{-6}	7.77×10^{-6}	2.60×10^{-6}	7.67×10^{-6}	1.73×10^{-6}	8.00×10^{-6}	2.61×10^{-6}
Σ	1.59×10^{-3}	6.77×10^{-4}	2.02×10^{-3}	6.37×10^{-4}	1.61×10^{-3}	1.70×10^{-3}	6.84×10^{-4}	2.91×10^{-4}	8.69×10^{-4}	2.74×10^{-4}	6.93×10^{-4}	7.30×10^{-4}

可以看出(表 5),3 种致癌重金属的致癌风险大小顺序均为为 Cr、Cd 和 Ni,从厦门整体看对于儿童分别为 1.80×10^{-7} 、 2.59×10^{-9} 和 3.75×10^{-8} ;对于成人分别为 7.76×10^{-8} 、 1.11×10^{-9} 和 1.61×10^{-8} .另外,该 3 种重金属累加致癌风险对于儿童为 2.20×10^{-7} ,远高于成人的 9.49×10^{-8} ,表明儿童面临更大的致癌风险.时空差异上与非致癌暴露风险值一致,为夏季高冬季低,湖里点最高,鼓浪屿最低.但不管是单个元素的致癌风险值,还是它们的累加值均远低于致癌风险的量级(10^{-6}),表明厦门 $PM_{2.5}$ 中的重金属不具有明显的致癌风险.

表 5 重金属吸入途径致癌风险值(×10⁻⁹)
Table 5 Careinogenic risk values of heavy metals by inhalation

元素 Elements	儿童 Children						成人 Adults					
	GLY		HW		HL		GLY		HW		HL	
	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
Cr	174.34	96.56	276.20	106.67	175.06	254.04	75.00	41.54	118.82	45.89	75.31	109.29
Ni	2.15	3.03	2.22	2.08	2.35	3.69	0.93	1.30	0.95	0.89	1.01	1.59
Cd	14.46	13.65	44.03	18.42	61.83	72.69	6.22	5.87	18.94	7.92	26.60	31.27
Σ	190.95	113.24	322.45	127.17	239.24	330.42	82.15	48.71	138.71	54.7	102.92	142.15

3 结论 (Conclusion)

(1) 厦门 PM_{2.5} 中 Al、Si、Ca、Ti 和 Fe 等地壳元素为主要元素.其中,鼓浪屿点元素浓度低,湖里点浓度高.不同地区地壳元素为冬高夏低,重金属元素除洪文点为冬高夏低外,鼓浪屿和湖里为夏高冬低.

(2) 富集因子计算结果表明,除 Ca 外,地壳元素富集因子均小于 10,表明它们主要来自自然源.重金属元素富集因子普遍高于 100,尤其是 Cu、Zn、Cd、Sn 和 Sb 的富集因子高达 10³—10⁴,与工业生产、机动车和船舶排放有关.

(3) PMF 源解析结果表明厦门 PM_{2.5} 中元素主要来自于地壳源、机动车源、工业源、船舶源和燃煤源.其中,地壳源对厦门 PM_{2.5} 中元素的贡献最高,机动车源、工业源和船舶源贡献较为接近,燃煤源贡献较小.

(4) 重金属元素的暴露剂量、非致癌风险和致癌风险计算结果显示,儿童暴露风险均高于成人,冬季暴露风险大于夏季,湖里点暴露风险最高.其中,Zn 暴露剂量最大,Mn 非致癌暴露风险最高,Cr 致癌暴露风险最高.但它们的非致癌暴露风险和致癌暴露风险均远小于判断标准.表明厦门 PM_{2.5} 中重金属元素不存在明显的非致癌和致癌健康风险.

参考文献 (References)

[1] 曹军骥.PM_{2.5}与环境[M].北京:科学出版社,2014.
CAO J J. PM_{2.5} and the environment [M]. Beijing: Science Press, 2014(in Chinese).

[2] YANG G H, WANG Y, ZENG Y X, et al. Rapid health transition in China, 1990—2010: Findings from the Global Burden of Disease Study 2010[J]. Lancet, 2013, 381: 1987-2015.

[3] The World Bank. Cost of pollution in China, Economic estimates of physical damages[C]. State Environmental Protection Administration, P. R. China, 2007.

[4] 白志鹏,游燕.大气颗粒物污染与健康效应[J].环境与健康;河北省环境科学学会环境与健康论坛暨 2008 年学术年会论文集, 2008;29-45.
BAI Z P, YOU Y. Atmospheric particle pollution and its environmental effects [J]. Environment and Health; Environmental Science Society of Hebei Province Environmental and health forum and 2008 academic annual conference, 2008: 29-45(in Chinese).

[5] 刘爱明,杨柳,吴亚玲,等.城市区域大气颗粒物的健康效应研究[J].中国环境监测,2012,28(5):19-23.
LIU A M, YANG L, WU Y L, et al. Research on the health effects of atmospheric particulates in city region environmental monitoring in China[J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(5):19-23(in Chinese).

[6] FERNANDEZ A J, TERNERO M, BARRAGAN F, et al. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles[J]. Atmospheric Environment, 2002,36(5): 773-780.

[7] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.北京大气 PM_{2.5} 中微量元素的浓度变化特征与来源[J].环境科学,2003,24(6):33-37.
YANG F M, HE K B, MA Y L, et al. Characteristics and sources of trace elements in ambient PM_{2.5} in Beijing[J]. Environmntal Science, 2003, 24(6): 33-37(in Chinese).

[8] CAO J J, XU H M, XU Q, et al. Fine particulate matter constituents and cardiopulmonary mortality in a heavily-polluted Chinese city [J]. Environmental Health Perspectives, 2012,120(3): 373-378.

[9] HU X, ZHANG Y, DING Z H, et al. Bioaccessibility and healthrisk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment,2012,57: 146-152.

[10] 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.
Li L J, WEN Y P, PENG L, et al. Characteristic of elements in PM_{2.5} and health risk assessment of heavy metals during heating season in Taiyuan[J]. Environmntal Science, 2014,35(12):4431-4438(in Chinese).

- [11] 温先华, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 大气颗粒物中重金属生态风险评价与源解析[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(7): 11-19.
WEN X H, HU G R, YU RUI L, et al. Ecological risk and source analysis of heavy metals in total suspended particulates[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2014, 21(7): 11-19 (in Chinese).
- [12] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门市大气颗粒物化学元素特征[J]. 厦门科技, 2006, 3: 42-44.
ZHUANG M Z, YANG H B, WANG J, et al. Elemental characteristics of air particles in Xiamen[J]. Xiamen Science and Technology, 2006, 3: 42-44 (in Chinese).
- [13] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门大气可吸入颗粒物离子成分特征研究[J]. 现代科学仪器, 2006, 6: 92-95.
ZHUANG M Z, YANG H B, WANG J, et al. Research on ionic characteristics of air particles in Xiamen[J]. Modern Scientific Instruments, 2006, 6: 92-95 (in Chinese).
- [14] 庄马展. 厦门大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 化学成分谱特征研究[J]. 现代科学仪器, 2007, 5: 113-115.
ZHUANG M Z. Research on chemical characteristics of Xiamen fine air particles [J]. Modern Scientific Instruments, 2007, 5: 113-115 (in Chinese).
- [15] 张学敏. 厦门市大气可吸入颗粒物元解析的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(11): 51-69.
ZHANG X M. Source apportionment of inhalable particulates in air of Xiamen City [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 30(11): 51-69 (in Chinese).
- [16] ZHAO J P, ZHANG F F, XU Y, et al. Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen [J]. Atmospheric Research, 2011, 99: 546-562.
- [17] 张杰儒. 2013 年春夏季厦门市碳气溶胶组成及来源特征[C]. 第十二次环境监测学术交流会. 2015: 520-526.
ZHANG J R. Chemical composition and source apportionment of carbonaceous aerosol at Xiamen during spring and summer in 2013 [C]. 12th Environmental Monitoring Symposium, 2015: 520-526 (in Chinese).
- [18] 温先华, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气降尘中重金属生态风险评价与源解析[J]. 地球环境, 2015, 43(1): 1-7.
WEN X H, HU G R, YU R L, et al. Ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in dustfall of Xiamen city, China [J]. Earth and Environment, 2015, 43(1): 1-7 (in Chinese).
- [19] ZHANG N N, CAO J J, HO K F, et al. Chemical characterization of aerosol collected at Mt. Yulong in wintertime on the southeastern Tibetan Plateau [J]. Atmospheric Research, 2012, 107: 76-85.
- [20] 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: 330-483.
China Environmental Monitoring Station. Background values of soil elements in China [M]. Beijing, China Environmental Science Press, 1990: 330-483 (in Chinese).
- [21] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994, 5: 111-126.
- [22] NORRIS G, VEDANTHAM R, WADE K, et al. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide [M]. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-08/108, 2008.
- [23] 杜金花, 张宜升, 何凌燕, 等. 深圳某地区大气 $PM_{2.5}$ 中重金属的污染特征及健康风险评价[J]. 环境与健康, 2012, 29(9): 838-840.
DU J H, ZHANG YI S, et al. Pollution characteristic and health risk evaluation of heavy metal in $PM_{2.5}$ at Shenzhen [J]. Journal of Environment Healthy, 2012, 29(9): 838-840 (in Chinese).
- [24] 王钊, 韩斌, 倪天茹, 等. 天津市某社区老年人 $PM_{2.5}$ 暴露痕量元素健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2013, 26(8): 913-918.
WANG Z, HAN B, NI T R, et al. Health Risk Assessment of Trace Elements of $PM_{2.5}$ Exposure for the Elderly Subpopulation in Tianjin, China [J]. Research of Environment Sciences, 2013, 26(8): 913-918 (in Chinese).
- [25] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
Ministry of environmental protection. exposure factor handbook of chinese population [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013 (in Chinese).
- [26] XU L L, CHEN X Q, CHEN J S, et al. Seasonal variations and chemical compositions of $PM_{2.5}$ aerosol in the urban area of Fuzhou China [J]. Atmospheric Research, 2012, (104-105): 264-272.
- [27] YIN L Q, NIU Z C, CHEN X Q, et al. Chemical compositions of $PM_{2.5}$ aerosol during haze periods in the mountainous city of Yong'an China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(7): 1225-1233.
- [28] YU L D, WANG G F, ZHANG R J, et al. Characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in an urban environment in Beijing [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2013, 13(2): 574-583.
- [29] 厦门港口. 中国港口 [EB/OL]. [2016-03-28]. <http://www.chinaports.com/port/26/index>.
Xiamen port. Chinaports [EB/OL]. [2016-03-28]. <http://www.chinaports.com/port/26/index>. (in Chinese)
- [30] SULLIVAN D W, PRICE J H, LAMBETH B, et al. Field study and source attribution for $PM_{2.5}$ and PM_{10} with resulting reduction in concentrations in the neighborhood north of the Houston Ship Channel based on voluntary efforts [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2013, 63(9): 1070-1082.
- [31] 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.
- [32] 谭吉华, 谭菁春. 中国大气颗粒物重金属污染源及控制建议[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 (in Chinese).