

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2023.0067

ZHOU Xi, LI Zhongqin, MU Cuicui, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds and particulate matter in Gansu-Xinjiang cities[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2023, 45(3):876-892. [周茜, 李忠勤, 牟翠翠, 等. 甘新城市大气挥发性有机物和颗粒物的污染特征及健康风险评估[J]. 冰川冻土, 2023, 45(3):876-892.]

甘新城市大气挥发性有机物和颗粒物的 污染特征及健康风险评估

周 茜^{1,2}, 李忠勤^{2,3,4}, 牟翠翠¹, 王飞腾², 李开明⁵,
尤晓妮⁶, 张 昕², 王芳龙²

(1. 兰州大学 资源环境学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州 730000; 3. 西北师范大学
地理与环境科学学院, 甘肃 兰州 730070; 4. 石河子大学 理学院, 新疆 石河子 832000; 5. 兰州城市学院
城市环境学院, 甘肃 兰州 730070; 6. 天水师范学院 资源与环境工程学院, 甘肃 天水 741000)

摘 要: 基于质子转移反应质谱仪(PTR-MS)和颗粒物(PM)采集和分析技术, 对我国西北甘肃省和新疆维吾尔自治区(甘新地区)十三个城市大气中的挥发性有机物(VOCs)、PM(PM₁₀、PM_{2.5}和PM₁)及其组分(水溶性无机离子、碳质气溶胶和无机元素)进行了采样分析, 阐明了甘新地区城市大气中VOCs和PM的污染特征和健康风险。研究表明: 污染特征分析表明平均总VOCs(TVOCs)浓度为(41.84±7.56) ppbv (ppbv为十亿分之一的体积混合比), 氧化性VOCs(OVOCs)是VOCs的重要组分, VOCs组分总浓度高于国内外其他城市, 主要为甲醇的浓度较高, 而芳香烃则低于其他城市。PM₁₀、PM_{2.5}和PM₁的平均浓度分别为(139.39±32.63) μg·m⁻³、(77.66±25.39) μg·m⁻³和(44.76±17.59) μg·m⁻³, 水溶性无机离子(WSIIs)是该地区PM的重要组分。健康风险评估表明该地区VOCs的非致癌风险显著, 致癌风险处于可接受水平; PM中重金属的非致癌风险和致癌风险均显著。乙醛的非致癌风险和萘的致癌风险较高, Mn的非致癌风险和As的致癌风险较高, 因此应加强乙醛、萘、Mn和As元素的管控, 以减少大气污染对人体健康的危害。

关键词: 挥发性有机物; 颗粒物; 西北地区; 污染特征; 健康风险评估

中图分类号: X513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2023)03-0876-17

0 引言

大气中的挥发性有机物(VOCs)和颗粒物(PM)造成的空气污染是危害人类健康的主要环境风险之一, 已经成为一个全球性问题^[1-2]。作为二次污染的共同前体物, VOCs与氮氧化物经光化学反应形成O₃, 且VOCs氧化过程中产生的一些低挥发性产物或半挥发性有机物可以通过“气固分配”进入颗粒相, 形成二次有机气溶胶(SOA)^[3-5]。VOCs组分复杂且排放持续增加, 中国人为VOCs排放量由1990年的9.76 Tg增加到2017年的28.5 Tg^[6], 而

VOCs排放与二次污染物生成之间的关系是非线性的, 这使得VOCs的控制及其监管成为一个环境管理的难题^[7]。其次, 大气PM可由局部扩散至周边甚至全球, 对环境空气质量和人体健康造成严重影响^[8]。PM污染特征具有区域差异性, 传统的固定区域单一污染因子治理方法已经不能满足当前日渐严重的复合污染防治需求^[9]。

我国对VOCs和PM的研究多集中在京津冀、长三角、珠三角和四川盆地等地区和城市^[10-13], 而对我西北地区VOCs和PM的研究较少。西北地区包

收稿日期: 2023-01-04; 修订日期: 2023-03-16

基金项目: 第三次新疆综合科学考察研究项目(2022xjkk0101; 2021xjkk1401); 第二次青藏高原综合科学考察研究项目(2019QZ-KK0201); 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA20060201; XDA20060201)资助

作者简介: 周茜, 博士研究生, 主要从事大气环境研究. E-mail: zhouxixi13_lzu@163.com

通信作者: 李忠勤, 研究员, 主要从事冰川学研究. E-mail: lizq@lzb.ac.cn

含塔克拉玛干、古尔班通古特、巴丹吉林、腾格里等沙漠地带的戈壁沙漠,是世界沙尘的主要来源之一。甘新地区大多数城市都位于“丝绸之路经济带”的关键位置,由政府主导不断扩大的投资建设和经济发展带来更多的人为影响^[14-15]。因此,沙尘暴、干旱以及化石燃料产业的西扩使得甘新城市的空气环境受到自然来源和人为来源的综合影响,有别于其他发达城市群^[16]。为治理大气污染,国务院先后印发并实施了《大气污染防治行动计划》(2013—2017年)和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》(2018—2020年)。到目前为止,西北地区二氧化氮(NO_2)和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的年均下降幅度分别为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,显著低于东部地区的 $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $5.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、西南地区 $1.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[17]。而且,西北地区 O_3 浓度呈现显著的升高趋势,年均升高幅度达 $6.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,显著高于东部的 $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和西南地区的 $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这表明西北地区二次污染程度正在恶化^[17]。因此,对西北地区VOCs及PM开展研究迫在眉睫,这些研究对于制定有效的大气污染控制措施、改善区域空气质量和保障公众健康具有重要意义。

此外,之前的研究中VOCs的测量主要采用气相色谱-质谱检测仪(GC-MS)或火焰离子化检测仪(GC-FID)^[18]。GC技术的缺点一是需要进行预浓缩以达到最低检测限,二是需要注意样品保存变化(罐内壁吸附和氧化剂影响)以及大气水汽和二氧化碳(CO_2)对分析的影响等问题,这些都限制了分

析样品的数量和准确性^[19]。为了克服气相色谱法的局限性,可利用质谱法或光学法对VOCs进行实时测量。例如,本研究使用质子转移反应质谱(PTR-MS)进行测量,仪器具有检测限低(0.3 ppbv)(ppbv 为十亿分之一的体积混合比)和时间分辨率高(0.1 s)的特点。PTR技术的优点:一是该技术是一种软电离方法,通常不会导致产物离子的碎片化^[20];二是可以定量测量更多VOCs组分,尤其是大量的氧化性VOCs(OVOCs)^[21]。因此,本文PTR-MS的应用可以极大地促进对VOCs在西北大气环境中形成二次污染的理解,这对雾霾形成机理研究具有重要意义^[22]。

综上所述,我国正全面开展大气复合污染的治理攻坚,而西北地区近年来二次污染程度不断加剧,VOCs和PM作为主要污染物,对其污染特征和健康风险的研究亟待加强。因此,本文开展该地区VOCs和PM的系统研究,厘清污染形成的特征和影响,为我国甘新地区大气污染的精准防控提供科学依据和政策建议。

1 数据与方法

1.1 采样信息

本研究选取中国西北甘新地区的十三个城市作为研究对象(图1和表1),甘肃省内包含天水(TS)、兰州(LZ)、武威(WW)、金昌(JC)、张掖(ZY)、酒泉(JQ)、玉门(YM)和敦煌(DH),新疆维吾尔自治区内包含哈密(HM)、乌鲁木齐(UC)、克

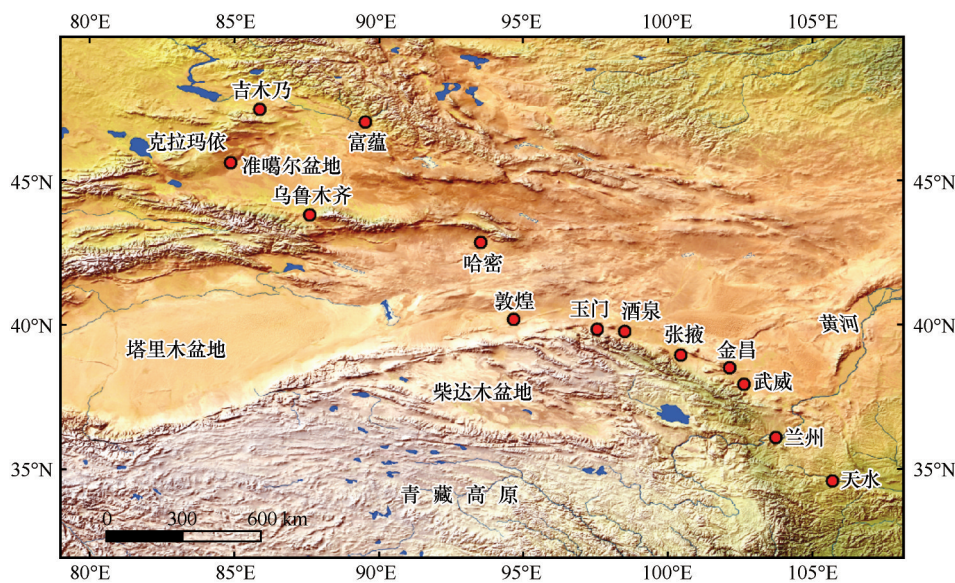


图1 甘新城市采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in Gansu-Xinjiang cities

表1 甘新城市站点采样信息(2018年)
Table 1 Sampling information of Gansu-Xinjiang cities stations in 2018

城市	经纬度	站点位置	类型	人口/ 百万人	GDP/ 百亿元	车辆/ 百万辆	温度/℃	相对湿度/ 度/%	边界层 高度/m	采样项目
天水(TS)	34. 57° N, 105. 70° E	天水师范学院	文教	0. 70	4. 04	0. 31	11. 3	54	679. 0	PM _{2.5} (n=84)
兰州(LZ)	36. 09° N, 103. 69° E	兰州城市学院	文教	2. 46	24. 22	0. 88	11. 0	32	662. 9	VOCs(n=18), PM _{2.5} (n=84)
武威(WW)	37. 93° N, 102. 62° E	亚欧酒店	居民	0. 34	2. 93	0. 21	10. 1	46	738. 9	PM ₁₀ (n=12), PM _{2.5} (n=12)
金昌(JC)	38. 50° N, 102. 17° E	龙首山庄	居民	0. 17	1. 91	0. 08	9. 4	19	674. 0	PM ₁₀ (n=12), PM _{2.5} (n=12)
张掖(ZY)	38. 95° N, 100. 47° E	张掖气象局	混合	0. 27	1. 81	0. 19	8. 1	43	671. 2	PM ₁₀ (n=12), PM _{2.5} (n=12)
酒泉(JQ)	39. 73° N, 98. 50° E	商汇酒店	居民	0. 39	1. 77	0. 19	8. 4	50	967. 4	PM ₁₀ (n=12), PM _{2.5} (n=12)
玉门(YM)	40. 29° N, 97. 03° E	中国科学院祁连 山冰川站	混合	0. 08	1. 51	—	7. 3	30	704. 2	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)
敦煌(DH)	40. 13° N, 94. 71° E	敦煌气象局	混合	0. 12	0. 99	—	9. 9	42	964. 9	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)
哈密(HM)	42. 83° N, 93. 47° E	哈密气象局	混合	0. 25	4. 00	0. 17	10. 4	19	711. 0	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)
乌鲁木齐(UC)	43. 86° N, 87. 56° E	中国科学院新疆 分院	居民	2. 87	31. 00	0. 95	7. 4	33	350. 4	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)
克拉玛依(KM)	45. 57° N, 84. 88° E	克拉玛依气象局	混合	0. 45	8. 98	0. 11	8. 4	36	432. 8	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)
吉木乃(JN)	47. 44° N, 85. 86° E	中国科学院阿尔 泰山冰川站	背景	0. 02	0. 15	—	5. 3	59	521. 7	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)
富蕴(FY)	46. 99° N, 89. 51° E	富蕴气象局	混合	0. 05	0. 52	—	3. 9	32	562. 4	VOCs(n=12), PM ₁₀ (n=18), PM _{2.5} (n=18), PM ₁ (n=18)

注：资料来源：《中国统计年鉴》《中国城市建设统计年鉴》《中国地面气候标准值数据集》；n为在线采集天数或离线样品数量。

Note: Data sources: China Statistical Yearbook, China Urban Construction Statistical Yearbook, China Surface Climate Standard Data Set; the n indicates the number of online collection days or offline samples.

拉玛依(KM)、吉木乃(JN)和富蕴(FY)。城市类型包含多人口城市(兰州和乌鲁木齐)、工业城市(金昌)、石油城市(玉门和克拉玛依)、偏远城市(吉木乃和富蕴)以及其他城市(天水、武威、张掖、酒泉、敦煌和哈密)。采样时间为2018年3—4月(3月25日—4月21日)、6—7月(6月9日—7月6日)和12月(12月2日—12月29日)。采样内容为:(1)VOCs数据(102天在线),其采样城市包含兰州、金昌、玉门、哈密、乌鲁木齐、克拉玛依、吉木乃和富蕴;(2)PM数据(642个离线样品),其中PM₁₀样品174个,采样城市包含武威、张掖、酒泉、敦煌、金昌、玉门、哈密、乌鲁木齐、克拉玛依、吉木乃和富蕴;PM_{2.5}样品342个,采样城市包含天水、兰州、武威、张掖、酒泉、敦煌、金昌、玉门、哈密、乌鲁木齐、克拉玛依、吉

木乃和富蕴;PM₁样品126个,采样城市包含金昌、玉门、哈密、乌鲁木齐、克拉玛依、吉木乃和富蕴。

1.2 数据采集与质控

1.2.1 VOCs的采集与质控

本研究使用质子转移反应质谱仪(PTR-MS, Ionicon)在线监测空气中的VOCs。仪器主要由离子源、PTR漂移管和浓度检测系统三个部分构成:(1)在离子源中,纯净水在空心阴极放电中被分解,通过电子碰撞产生高纯度H₃O⁺;(2)在PTR漂移管反应室内发生质子转移反应(H₃O⁺+VOC→VOCH⁺+H₂O),漂移管提供稳定的电场,空气中VOCs进入漂移管后,通过质子转移反应被电离成VOCH⁺;(3)浓度检测系统包括四极杆质谱分析器(QMS)和二次电子倍增器(SEM),主要完成试剂离子H₃O⁺和产物

离子 VOCH⁺ 的质量分析和浓度检测^[23]。仪器测量范围为质量电荷比(m/z)在 1~300 m/z 内的 VOCs, 测量速度快(ms), 灵敏度高(ppbv, ppbv 指万亿分之一的体积混合比)。空气中的 VOCs 通过 1/16 " PEEK 材质管线(0.1 mm ID)连续收集, PEEK 材质的选择可减少由于壁效应造成 VOCs 的损失。管线全程用自控加热电阻丝(40 ℃)包裹, 以防止管内 VOCs 冷凝。在管口安装内嵌式颗粒过滤器, 以防止沙尘和碎片进入仪器内部。

PTR-MS 在 H₃O⁺ 电离模式下运行, 漂移管压力为 2.3 mbar、电压为 600 V、温度为 80 ℃, 场强/气密比(E/N)为 135 Td。仪器以全扫描模式连续观测 VOCs, 即离子质荷比从 20 m/z 扫描至 200 m/z , 质谱图扫描周期为每 28.5 s 记录一次。为保证采样数据质量, 需进行仪器的背景实验、标气校准和调校^[24]。在整个测量期间, 仪器中的主离子计数(主

要试剂 H₃O⁺ 离子引起的信号)始终在 1.5×10^5 ncps 以上。在背景测量时, 通过切换阀门, 使空气通过一个加热到 250 ℃ 的装有铂棉的催化转化器(GCU-0703, Ionicon), 以去除大气中的 VOCs, 产生零气用以校正组分的背景浓度。在校准测量时, 通过动态稀释 VOCs 气体标准品进行校准, 标气主要包括甲醇、乙腈、混标(丙烯、乙醛、丙酮、异戊二烯、苯、甲苯、对二甲苯和单萜烯)(Japan Fine Products)和 TO-14A(Restek)。各组分浓度约为 1 ppmv(ppmv 指百万分之一的体积混合比), 标定时将零气与标气混合, 稀释到不同的浓度范围(1~10 ppbv)进行校准。本研究分析的 VOCs 组分信息如表 2 所示, 其中, 灵敏度通常被定义为当仪器反应离子 H₃O⁺ 的计数速率为 10⁶ cps 时, 测量十亿分之一体积混合比的有机物 R 时, 仪器所能探测到 RH^+ 离子的计数速率。

表 2 PTR-MS 仪器扫描的离子质荷比及组分信息

Table 2 Ion mass charge ratio and component information scanned by PTR-MS instrument

类别	质荷比(m/z)	分子式	中文名	英文名	灵敏度(ncps/ppbv)	LOD/ppbv	不确定度/%
OVOCs	33	CH ₄ O	甲醇	Methanol	25.1	0.46	28.6
OVOCs	45	C ₂ H ₄ O	乙醛	Acetaldehyde	33.6	0.15	18.3
OVOCs	47	C ₂ H ₆ O	甲酸	Formic acid			
OVOCs	59	C ₃ H ₆ O	丙酮	Acetone	32.8	0.10	18.8
OVOCs	61	C ₂ H ₄ O ₂	乙酸	Acetic acid			
OVOCs	73	C ₄ H ₈ O	甲基乙基酮	MEK	—	—	—
烃类	43	C ₃ H ₆	丙烯	Propene	21.1	0.12	20.1
示踪物	42	CH ₃ CN	乙腈	Acetonitrile	37.3	0.10	22.6
生物源	69	C ₅ H ₈	异戊二烯	Isoprene	30.3	0.09	20.1
生物源	71	C ₄ H ₆ O	甲基乙基酮+ 甲基丙烯醛	MVK+MACR	—	—	—
生物源	137	C ₁₀ H ₁₆	单萜	Monoterpene	19.7	0.09	21.5
芳香烃	79	C ₆ H ₆	苯	Benzene	25.4	0.07	16.8
芳香烃	93	C ₇ H ₈	甲苯	Toluene	27.8	0.10	18.9
芳香烃	105	C ₈ H ₈	苯乙烯	Styrene	21.0	0.10	19.8
芳香烃	107	C ₈ H ₁₀	C ₈ 芳烃	C ₈ Aromatics	18.6	0.08	17.6
芳香烃	121	C ₉ H ₁₂	C ₉ 芳烃	C ₉ Aromatics	17.4	0.08	18.4
芳香烃	129	C ₁₀ H ₈	萘	Naphthalene	—	—	—
芳香烃	135	C ₁₀ H ₁₄	C ₁₀ 芳烃	C ₁₀ Aromatics	28.9	0.12	19.4

1.2.2 颗粒物的采集与质控

利用中流量颗粒物采样器(TH-150F, 武汉天虹)采集 PM₁₀、PM_{2.5} 和 PM₁ 样品, 采样滤膜选择石英膜(Ø90 mm, Whatman)。采样前后处理按照中国生态环境部 HJ 618—2011 文件相关规定执行。记录每日样品信息: 每个样品连续采集 23 h(08:00 am—

次日 07:00 am, 北京时间, 下同)。颗粒物的实验室分析内容包括水溶性无机离子分析、碳质组分分析和无机元素分析。离子色谱仪(IC, Thermo fisher)用于分析水溶性阴、阳离子^[25], 主要包括 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、NO₂⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺ 和 NH₄⁺。每十个样品测一个平行样, 测量偏差在 5% 以内, 样品测

定的加标回收率范围在 87.5%~112.7% 之间。离子的标准曲线 R^2 均大于 0.99, 检测限的范围为 0.01~0.03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [26]。热/光碳分析仪 (Sunset Model 4L, Tigard) 用于分析碳组分, 包括 OC、EC 和 TC。实验前用蔗糖标准溶液标定仪器, 确定校准常数, 定期用 NIST 可追踪气体流量计 (Restek-ProF LOW 6000) 进行流量传感器检查和校准。每次样品分析前进行 1~2 次空白膜检测, 保证仪器内的残留气体充分燃烧完。每十个样品测一个平行样, 测量偏差在 5% 以内。OC 和 EC 的检测限均为 0.2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ [27]。电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-MS, 7700X, Agilent) 用于分析元素, 主要包括 Al、Ca、Fe、Mg、Zn、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、As、Ni 和 Se。每批次消解样品中包括 1 个空白样 (同样体积和批次的盐酸、硝酸、氢氟酸), 以去除酸本身的影响。每十个样品测一个平行样, 测量偏差在 5% 以内。样品测定的加标回收率的范围在 80.1%~119.6% 之间。各元素的标准曲线 R^2 均大于 0.99, 检测限范围为 9.61~3 779 pptv。

1.2.3 其他数据

温度 (T)、相对湿度 (RH) 和边界层高度 ($ABLH$) 等气象数据来自中国气象数据网 (<http://data.cma.cn/>) 和全球数据同化系统 (GDAS) 档案 (<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1/>), 六种常规大气污染物 (SO_2 、 NO_2 、 CO 、 O_3 、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$) 浓度来自国家环境空气质量监测网 (<http://106.37.208.233:20035/>)。社会统计数据, 如城市建成区人口、地区生产总值 (GDP) 和汽车保有量等数据来自国家统计局的统计年鉴 (<http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/>)。

1.3 研究方法

1.3.1 富集因子法

富集因子法 (EF) 计算公式如下 [28]:

$$EF = \frac{\left(\frac{E_i}{E_r}\right)_{\text{PM}}}{\left(\frac{E_i}{E_r}\right)_{\text{Crust}}} \quad (1)$$

式中: E_i 和 E_r 分别为无机元素 i 和参比元素 r 的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); $(E_i/E_r)_{\text{PM}}$ 和 $(E_i/E_r)_{\text{Crust}}$ 分别为 PM 样品和地壳中无机元素与参比元素的比值。参比元素一般选取地壳中含量较为丰富、化学性质稳定且不易挥发的元素, 例如 Fe、Al 和 Si。本文使用 Al 作为参比元素, 通常将 10 作为临界 EF 值来区分无机元素的人为源和地壳源, 当 EF 值大于 10 时, 表明该元素相对于地壳元素富集性较强, 其污染源为人为源;

当 EF 值小于 1 时, 表明该元素相对于地壳元素没有富集, 为自然源; 当 $1 < EF < 10$ 时, 表示该元素产生富集, 且受到人为源和地壳源的同时影响 [29]。

1.3.2 健康风险评估模型

(1) 暴露评价

VOCs 和 PM 中重金属的暴露评价的计算方法如下:

$$EC_i = \frac{C_i \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{AT} \quad (2)$$

$$ADD_i = \frac{C_i \cdot IR \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (3)$$

式中: EC_i 为第 i 种 VOCs 组分的日均暴露浓度; ADD_i 为第 i 种重金属的暴露量; C_i 为第 i 种 VOCs 组分或重金属元素的浓度; IR 为呼吸量; ET 为暴露时间; EF 为暴露频率; ED 为暴露持续时间; BW 为体重; AT 为平均暴露时间。取值见表 3。

表3 大气污染物的日均暴露参数

Table 3 Average daily exposure parameters of air pollutants

参数	甘肃	新疆
$IR/(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	16.5	16.6
BW/kg	63.4	64.7
$ET/(\text{h} \cdot \text{d}^{-1})$	24	24
$EF/(\text{d} \cdot \text{a}^{-1})$	350	350
ED/a	30	30
$AT(\text{非致癌})/\text{h}$	$365 \times 24 \times ED$	$365 \times 24 \times ED$
$AT(\text{致癌})/\text{h}$	$365 \times 24 \times 72.33$	$365 \times 24 \times 72.58$

注: 资料来源:《中国人群暴露参数手册》。

Note: Data source: Chinese Population Exposure Parameter Manual.

(2) 健康风险评估

VOCs 的非致癌风险 (HI) 和致癌风险 (LCR) 评估表示为:

$$HQ_i = \frac{EC_i}{10^3 \cdot RfC_i} \quad (4)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (5)$$

$$Risk_i = EC_i \cdot IUR_i \quad (6)$$

$$LCR = \sum Risk_i \quad (7)$$

PM 中重金属的非致癌风险 (HI) 和致癌风险 (LCR) 评估表示为:

$$HQ_i = \frac{ADD_i}{RfC_i} \quad (8)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (9)$$

$$Risk_i = ADD_i \cdot SF \quad (10)$$

$$LCR = \sum Risk_i \quad (11)$$

式中: HQ_i 为第 i 种 VOCs 组分或重金属的非致癌风险危害熵值; RfC_i 为第 i 种 VOCs 或重金属经呼吸途径的参考浓度剂量; $Risk_i$ 为第 i 种 VOCs 或重金属的

致癌暴露时的 $Risk$ 值; IUR_i 为第 i 种 VOCs 组分的单位吸入致癌风险; SF 为 EPA 提供的致癌校正参数斜率因子。取值见表 4。

根据 USEPA 的非致癌评价标准, 当 $HQ < 1$, 污染物不会对人群构成显著的非致癌风险; 当 $HQ > 1$,

则有可能产生非致癌效应, 需要引起重视。根据 USEPA 的致癌评价标准, 当 $LCR < 1 \times 10^{-6}$, 污染物的致癌风险忽略不计; 当 $1 \times 10^{-6} < LCR < 1 \times 10^{-4}$ 之间时, 致癌风险在可接受范围内; 而当 $LCR > 1 \times 10^{-4}$ 时, 致癌风险为人体不可接受水平^[30-31]。

表4 大气污染物的风险系数
Table 4 Risk coefficients of air pollutants

VOCs	$RfC_i/(mg \cdot m^{-3})$	$IUR_i/(m^3 \cdot \mu g^{-1})$	重金属	$RfC_i/(mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})$	$SF_i/(kg \cdot d \cdot mg^{-1})$
乙腈	6.00×10^{-2}	—	Mn	1.43×10^{-5}	—
MEK	5.00	—	Zn	3.01×10^{-1}	—
甲苯	5.00	—	Cu	4.02×10^{-2}	—
苯乙烯	1.00	—	Pb	3.52×10^{-3}	—
二甲苯	1.00×10^{-1}	—	Cd	1.00×10^{-3}	6.3
三甲基苯	6.00×10^{-2}	—	As	3.01×10^{-4}	15.1
乙醛	9.00×10^{-3}	2.20×10^{-6}	Cr	2.86×10^{-5}	42.0
苯	3.00×10^{-2}	7.80×10^{-6}	Ni	2.06×10^{-2}	8.40×10^{-1}
萘	3.00	3.40×10^{-5}			

注: 资料来源: USEPA 的 IRIS 数据库中的剂量-效应关系数据。
Note: Source: Dose-response relationship data from the IRIS database of USEPA.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度和组分特征

表 5 为甘新城市 VOCs 的浓度水平。平均总 VOCs (TVOCs) 浓度为 (41.84 ± 7.56) ppbv (平均值 \pm 标准偏差), 对各 VOCs 组分浓度进行差异显著性分析, 不同组分浓度有显著性差异 ($P < 0.01$)。各 VOCs 组分的浓度由高到低依次排序为甲醇 $[(22.75 \pm 4.93)$ ppbv] $>$ 乙醛 $[(5.23 \pm 2.79)$ ppbv] $>$ 甲酸 + 乙醇 $[(2.75 \pm 0.87)$ ppbv] $>$ 丙酮 $[(2.57 \pm 1.24)$ ppbv] $>$ 乙酸 $[(2.10 \pm 2.01)$ ppbv] $>$ 丙烯 $[(1.98 \pm 1.02)$ ppbv] $>$ C₉ 芳烃 $[(1.70 \pm 1.04)$ ppbv] $>$ MEK $[(0.48 \pm 0.33)$ ppbv] $>$ 乙腈 $[(0.31 \pm 0.21)$ ppbv] $>$ 异戊二烯 $[(0.30 \pm 0.15)$ ppbv]。对各城市浓度进行差异显著性分析, 不同城市之间的 TVOCs 和 OVOCs 有显著性差异 ($P < 0.01$)。TVOCs 浓度由高到低依次排序为金昌 $[(62.25 \pm 11.42)$ ppbv] $>$ 乌鲁木齐 $[(54.10 \pm 6.79)$ ppbv] $>$ 兰州 $[(53.76 \pm 7.36)$ ppbv] $>$ 玉门 $[(39.33 \pm 6.02)$ ppbv] $>$ 富蕴 $[(38.15 \pm 6.21)$ ppbv] $>$ 克拉玛依 $[(31.68 \pm 3.38)$ ppbv] $>$ 吉木乃 $[(30.07 \pm 3.17)$ ppbv] $>$ 哈密 $[(25.35 \pm 3.57)$ ppbv]。从 OVOCs 浓度来看, 金昌 $[(50.84 \pm 8.39)$ ppbv]、乌鲁木齐 $[(49.33 \pm 5.51)$ ppbv] 和兰州 $[(46.58 \pm 6.92)$ ppbv] 较高, 而克拉玛依 $[(26.95 \pm 3.91)$ ppbv]、吉木乃 $[(25.85 \pm 4.10)$ ppbv] 和哈密

$[(21.30 \pm 3.62)$ ppbv] 较低。甲醇浓度占 TVOCs 浓度的 36.1%~72.3%, 在人口多的省会城市 (乌鲁木齐和兰州) 占比更高, 分别为 72.3% 和 60.9%。乙醛浓度占 TVOCs 浓度的 8.1%~17.8%, 在工业城市 (金昌) 占比更高, 为 17.8%。丙酮浓度占 TVOCs 浓度的 2.7%~16.5%, 乙酸浓度占 TVOCs 浓度的 2.2%~9.4%, 丙酮在石油城市 (玉门和克拉玛依) 的占比更高, 为 16.5% 和 8.0%, 乙酸在玉门和克拉玛依的占比也更高, 分别为 9.4% 和 6.3%。总之, 金昌、乌鲁木齐和兰州的 VOCs 浓度较高, OVOCs 是甘新城市 VOCs 的重要组成部分。

甘新城市主要 VOCs 浓度与 16 个全球城市对比如图 2 所示, 图中的 VOCs 均为 PTR-MS 测量的各城春季浓度。不同城市站点观测的 VOCs 浓度会受到很多因素的影响, 比如采样时段、站点位置、气象条件和化学反应等。然而, 通过对比有助于整体把握这些城市的 VOCs 水平。甘新城市主要 VOCs 的总浓度高于其他 15 个城市的平均浓度 (20.94 ppbv), 其浓度与北京 (30.83 ppbv)^[13] 相当, 但低于莫哈里 (59.8 ppbv)^[32]、墨西哥 (45.8 ppbv)^[33] 和艾哈迈达巴德 (34.55 ppbv)^[34]。甘新城市 OVOCs 浓度高于其他 15 个城市的平均浓度, 主要为甲醇的浓度较高。示踪物 (生物质燃烧和生物源) 浓度低于其他城市, 而芳香烃浓度远低于其他城市。OVOCs 既是一次污染物, 又可以由 NMHCs 二次反应后生成, 最

表 5 甘新城市 VOCs 的浓度水平(单位:ppbv)
Table 5 Concentration of VOCs in Gansu-Xinjiang cities (unit: ppbv)

VOCs	兰州	金昌	玉门	哈密	乌鲁木齐	克拉玛依	吉木乃	富蕴	平均
TVOCs	53.76±7.36	62.25±11.42	39.33±6.02	25.35±3.57	54.10±6.79	31.68±3.38	30.07±3.17	38.15±6.21	41.84±7.56
OVOCs	46.58±6.92	50.84±8.39	33.62±5.25	21.30±3.62	49.33±5.51	26.95±3.91	25.85±4.10	32.61±5.81	35.88±6.65
甲醇	32.72±4.94	28.13±6.45	14.20±4.66	13.66±3.36	39.10±4.83	14.93±3.69	16.37±3.93	22.87±5.30	22.75±4.93
乙醛	5.05±2.40	11.08±2.78	6.49±1.99	3.32±1.35	4.48±1.97	4.32±1.05	4.01±1.05	3.09±1.17	5.23±2.79
甲酸+乙醇	2.32±0.69	4.77±1.17	2.46±0.71	2.07±0.55	2.37±0.77	2.87±0.91	2.24±0.81	2.93±0.77	2.75±0.87
丙酮	2.51±1.46	3.05±1.83	6.47±1.63	1.08±0.61	1.48±0.73	2.53±1.99	1.36±0.78	2.09±0.86	2.57±1.24
乙酸	3.42±1.71	2.41±2.54	3.68±2.06	0.95±0.54	1.21±0.58	1.99±0.76	1.70±1.28	1.44±0.58	2.10±2.01
MEK	0.56±0.26	1.40±0.92	0.32±0.14	0.22±0.16	0.69±0.46	0.31±0.17	0.17±0.07	0.19±0.06	0.48±0.33
丙烯	2.70±1.06	2.93±1.35	1.90±0.88	1.18±0.63	1.75±0.97	2.01±0.71	1.63±0.95	1.73±0.59	1.98±1.02
乙腈	0.69±0.46	0.48±0.73	0.19±0.06	0.17±0.05	0.30±0.17	0.19±0.06	0.26±0.08	0.19±0.07	0.31±0.21
BVOCs	0.96±0.29	1.18±0.42	0.49±0.16	0.42±0.15	0.45±0.12	0.51±0.11	0.42±0.10	0.45±0.10	0.61±0.17
异戊二烯	0.45±0.23	0.54±0.37	0.24±0.11	0.22±0.11	0.22±0.10	0.28±0.09	0.22±0.09	0.23±0.09	0.30±0.15
MVK+MACR	0.36±0.21	0.48±0.41	0.16±0.07	0.12±0.06	0.14±0.07	0.14±0.05	0.12±0.05	0.13±0.05	0.21±0.12
单萜	0.15±0.09	0.16±0.12	0.09±0.05	0.08±0.04	0.09±0.05	0.09±0.05	0.08±0.04	0.09±0.04	0.10±0.06
芳香烃类	2.83±0.65	6.83±1.56	3.12±0.92	2.29±0.87	2.28±0.56	2.02±0.44	2.01±0.36	3.17±0.81	3.07±1.25
苯	0.54±0.36	0.48±0.86	0.11±0.05	0.11±0.06	0.22±0.12	0.11±0.05	0.12±0.06	0.14±0.11	0.23±0.21
甲苯	0.72±0.52	0.53±0.57	0.13±0.06	0.12±0.05	0.22±0.14	0.18±0.07	0.16±0.07	0.24±0.22	0.29±0.21
苯乙烯	0.33±0.16	0.48±0.80	0.25±0.10	0.20±0.11	0.19±0.09	0.18±0.08	0.16±0.10	0.24±0.11	0.25±0.21
C ₈ 芳烃	0.61±0.43	0.66±0.56	0.15±0.08	0.13±0.07	0.28±0.19	0.15±0.09	0.13±0.07	0.20±0.17	0.29±0.21
C ₉ 芳烃	0.28±0.21	4.13±1.31	2.21±0.81	1.48±0.75	1.11±0.44	1.15±0.34	1.20±0.23	2.03±0.73	1.70±1.04
萘	0.20±0.15	0.22±0.15	0.10±0.05	0.08±0.04	0.10±0.06	0.09±0.05	0.08±0.04	0.09±0.04	0.12±0.07
C ₁₀ 芳烃	0.15±0.08	0.33±0.26	0.17±0.08	0.17±0.12	0.16±0.09	0.16±0.08	0.16±0.13	0.23±0.16	0.19±0.13

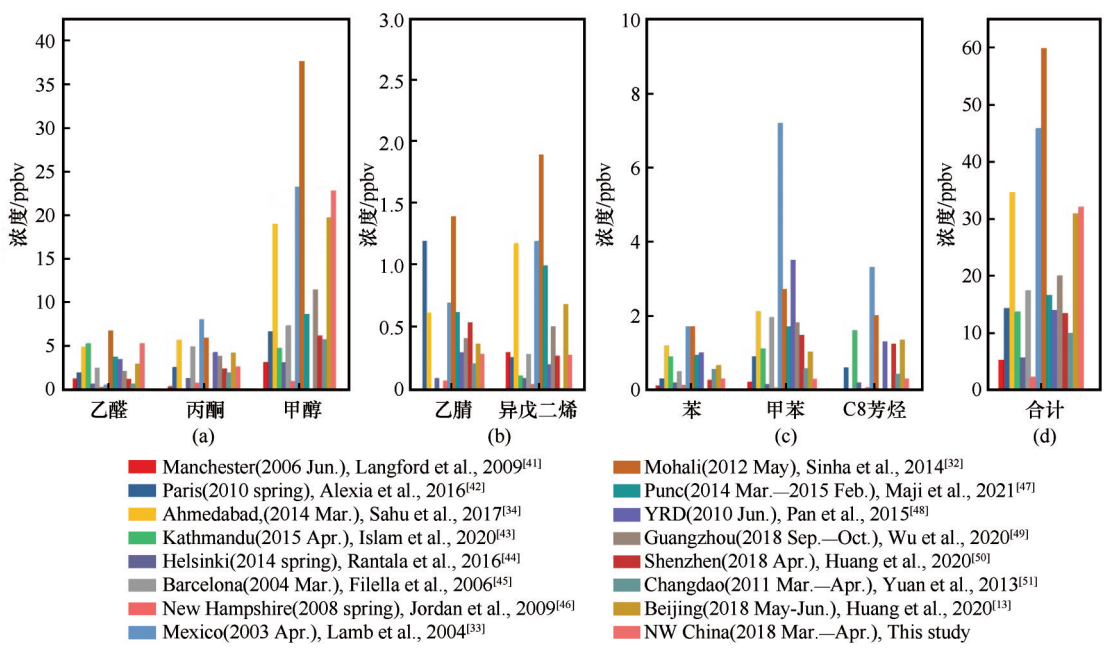


图 2 甘新城市 VOCs 浓度与国内外其他城市对比(均为 PTR-MS 测量结果)
Fig. 2 Comparison of VOCs' concentration between Gansu-Xinjiang cities and other cities
at home and abroad (PTR-MS measurement results)

初排放到大气中的 NMHCs 参加一系列大气化学反应, 如与 OH、HO₂、NO₃ 等自由基反应之后导致 OVOCs 的增加, 逐渐提升 OVOCs 在总 VOCs 的比重^[35]。甘新城市 OVOCs 浓度较高的可能原因如

下:(1)采样城市包含西北典型城市金昌(工业城市)、玉门和克拉玛依(石油城市),工业生产和石油开采活动可能会贡献大气中OVOCs的一次排放^[36];(2)由于大多西北城市位于高海拔地区,太阳辐射和循环更加强烈,因此具有更强的氧化环境,能加快OVOCs的二次生成^[37]。而甘新城市的低芳香烃浓度的可能原因如下:(1)城市居民区的芳香烃主要来自于汽车排放^[38],与墨西哥和长三角等城市相比,中国西北部城市的车辆密度普遍较低(表1),导致由汽车排放生成的芳香烃量较少。(2)芳香烃与大气OH自由基的反应速率常数(k_{OH})相比OVOCs组分更大,故芳香烃的大气寿命短,致使芳香烃浓度总体较低^[39]。例如芳香烃中的苯、甲苯和C₈芳烃的 k_{OH} 分别为 1.22×10^{-12} 、 5.96×10^{-12} 和 23.60×10^{-12} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹,对应的大气寿命分别为6.27、1.29和0.33天;而OVOCs中的丙酮和甲醇的 k_{OH} 分别为 0.18×10^{-12} 和 0.90×10^{-12} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹,对应的大气寿命分别为42.90和8.57天^[39]。(3)甘新地区春季的风速相对

较高,可能会对芳香烃会有一定的扩散作用^[24]。根据文献[40],春季风速相对较低的城市(风速范围为0.47~2.80 m·s⁻¹)有墨西哥、艾哈迈达巴德、浦那、莫哈里、加德满都、广州和深圳,这些城市芳香烃的浓度普遍较高。风速相对较高的城市(风速范围为2.80~4.49 m·s⁻¹和4.49~6.91 m·s⁻¹)有曼彻斯特、赫尔辛基、巴黎、新罕布什尔、长岛、北京和甘新城市,这些城市芳香烃的浓度普遍较低。

2.2 颗粒物浓度和组分特征

如表6所示,甘新城市PM₁₀、PM_{2.5}和PM₁的平均浓度分别为(139.39±32.63) μg·m⁻³、(77.66±25.39) μg·m⁻³和(44.76±17.59) μg·m⁻³。PM₁₀和PM_{2.5}浓度均明显超过世界卫生组织的空气质量标准(PM₁₀: 50 μg·m⁻³, PM_{2.5}: 25 μg·m⁻³),且PM_{2.5}浓度超过中国环境空气质量标准(GB 3095—2012)的二级标准(PM₁₀: 150 μg·m⁻³, PM_{2.5}: 75 μg·m⁻³)。金昌、玉门、乌鲁木齐和酒泉的PM₁₀和PM_{2.5}浓度均超过国家二级标准。

表6 甘新城市大气污染物浓度水平

Table 6 Concentration of air pollutants in Gansu-Xinjiang cities

污染物	天水	兰州	武威	张掖	酒泉	敦煌	金昌	玉门	哈密	乌鲁木齐	克拉玛依	吉木乃	富蕴	平均
PM ₁₀ /	—	—	112.48±	112.14±	151.66±	118.06±	287.31±	186.92±	189.94±	159.31±	80.20±	51.48±	83.79±	139.39±
(μg·m ⁻³)	—	—	31.89	36.90	24.96	13.46	48.95	52.61	34.62	39.69	24.02	18.37	33.47	32.63
PM _{2.5} /	80.21±	131.04±	69.78±	78.27±	80.88±	74.91±	115.23±	105.87±	64.47±	75.60±	52.32±	43.59±	37.42±	77.66±
(μg·m ⁻³)	20.92	32.87	38.61	49.06	24.25	15.33	20.88	44.77	34.34	9.06	13.51	20.92	15.49	25.39
PM ₁ /	—	—	—	—	—	—	89.32±	59.77±	25.01±	44.62±	45.71±	35.26±	13.66±	44.76±
(μg·m ⁻³)	—	—	—	—	—	—	26.41	15.33	9.91	16.28	18.13	24.57	12.50	17.59
PM _{2.5} /PM ₁₀	—	—	0.62	0.70	0.53	0.64	0.40	0.57	0.34	0.48	0.65	0.85	0.45	0.57
PM ₁ /PM _{2.5}	—	—	—	—	—	—	0.78	0.56	0.39	0.59	0.87	0.81	0.37	0.63
SO ₂ /	9.64±	18.86±	2.58±	8.63±	10.34±	—	5.68±	—	9.53±	12.20±	5.47±	—	—	10.23±
(μg·m ⁻³)	2.66	6.26	0.64	2.68	3.63	—	3.63	—	7.05	4.28	3.17	—	—	6.0
NO ₂ /	32.06±	58.75±	23.06±	15.23±	18.81±	—	14.82±	—	14.70±	27.35±	10.83±	—	—	26.42±
(μg·m ⁻³)	10.78	21.87	7.10	5.30	4.01	—	9.92	—	8.29	13.78	6.51	—	—	14.17
CO/	0.52±	1.07±	0.49±	0.29±	0.51±	—	0.44±	—	1.10±	0.81±	0.77±	—	—	0.79±
(mg·m ⁻³)	0.20	0.42	0.10	0.07	0.08	—	0.27	—	0.13	0.30	0.19	—	—	0.22
O ₃ /	76.17±	62.57±	98.98±	98.22±	106.52±	—	86.22±	—	99.29±	78.10±	84.18±	—	—	81.09±
(μg·m ⁻³)	27.68	30.33	14.82	14.89	9.25	—	21.54	—	18.90	24.39	25.14	—	—	25.66

甘新城市PM₁₀、PM_{2.5}和PM₁中的WSIIs平均浓度分别(35.43±7.56) μg·m⁻³、(24.88±4.23) μg·m⁻³和(14.19±2.01) μg·m⁻³,分别占总PM浓度的25.4%、32.0%和31.7%。如图3所示,甘新城市的SO₄²⁻和Ca²⁺为主要的离子,约占总离子浓度的

50%。SO₄²⁻是人为生产生活排放的标识,通常工业生产和燃烧排放时SO₄²⁻浓度较高^[52],Ca²⁺是土壤尘埃的指标,通常沙尘暴发生时Ca²⁺浓度会升高^[53],表明该地区人为活动和沙尘事件活跃。一般来说,NO₃⁻和SO₄²⁻较多由前体气态污染物经过二次转化

反应生成, NO_3^- 的前体物 NO_x 受机动车排放影响, SO_4^{2-} 的前体物 SO_2 受燃烧排放影响, 故二者比值可以初步判定污染来源(移动源或固定源)^[54]。如图3所示, 甘新城市 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值范围为 0.4~0.6 (PM_{10} : 0.47, $\text{PM}_{2.5}$: 0.55 和 PM_1 : 0.42), 平均值低于中国其他城市, 表明固定污染源(例如燃煤和工业废气排放)仍然是主要污染源^[55]。兰州和乌鲁木齐的 WSIs 污染更为严重, 且兰州的 WSIs 的组成与乌鲁木齐较为相似, 但兰州的 Ca^{2+} 高于乌鲁木齐, 表明兰州受粉尘污染的影响更大, 乌鲁木齐有最高的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值(0.9~1.0), 这表明由于近年来乌鲁木齐汽车保有量的增加(2019年达 95×10^4 辆汽车), 汽车尾气排放在该地区离子来源中发挥了重要作用。阴离子当量(AE)/阳离子当量(CE)的比值(R_{AC})可用于评估颗粒物的酸度^[56], 公式包含

$$AE = \text{SO}_4^{2-}/48 + \text{NO}_3^-/62 + \text{F}^-/19 + \text{NO}_2^-/46 + \text{Cl}^-/35.5 \quad (12)$$

$$CE = \text{Mg}^{2+}/12 + \text{NH}_4^+/18 + \text{Ca}^{2+}/20 + \text{Na}^+/23 + \text{K}^+/39 \quad (13)$$

甘新城市 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_1 的平均 R_{AC} 分别为 1.05、1.09 和 0.72, 表明除 PM_1 外, 颗粒物基本被中和。 PM_1 的 R_{AC} 较低的主要原因可能是: (1) 颗粒物中有机酸(如草酸等)测量的缺失^[57]。有机酸能与阳离子结合, 但不能被色谱柱分离检测, 造成测到的阳离子增加^[58]。而有机酸对 PM_1 的贡献通常大于 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} ^[59-60], 造成甘新城市的细颗粒物呈现弱碱性。(2) 地壳源阳离子输送较多^[61]。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自于地壳源如土壤、建筑粉尘和道路扬尘等, 在粗颗粒物中受土壤来源的影响更显著, 在细颗粒物中受道路扬尘影响更显著^[62], 部分研究推测细粒径段($<0.1 \mu\text{m}$)的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 还可能来源于燃烧过程排放产物^[63-64]。在甘新地区, 虽然粗颗粒的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度高于细颗粒物, 但受城市道路扬尘和燃烧排放影响, PM_1 中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 占总离子的比重高于 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} , 造成 R_{AC} 比值较低。

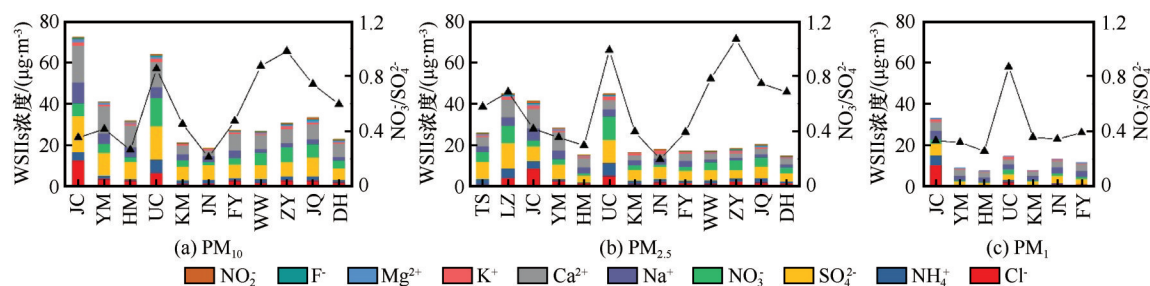


图3 甘新城市颗粒物中水溶性无机离子的质量浓度和组成

Fig. 3 Mass concentration and composition of water-soluble inorganic ions (WSIs) in particulate matter in Gansu-Xinjiang cities

甘新城市 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_1 中的 OC 平均浓度分别 (12.00 ± 2.22) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、(11.24 ± 2.53) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 (6.73 ± 1.18) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占总 PM 浓度的 8.6%、14.5% 和 15.0%; PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_1 中 EC 平均浓度分别为 (4.03 ± 0.89) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、(3.08 ± 1.03) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 (1.16 ± 0.46) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占总 PM 浓度的 2.9%、4.0% 和 2.6%。OC 是直接排放或由挥发性有机物发生化学反应形成的, 而 EC 主要是通过生物燃料和化石燃料的不完全燃烧直接排放^[65], 因此, OC/EC 可以作为碳质气溶胶来源的诊断指标。以往的研究表明, 特定 OC/EC 比值表明特定来源: 森林火灾(14.5)、生物质燃烧(9.0)、煤炭燃烧(2.7)和机动车辆(1.1)^[66]。OC/EC 比值 >2 表明 SOA 的形成^[67]。Saarikoski 等^[68]研究发现车辆排放的 OC/EC 比值为 0.71, 生物质燃烧的 OC/EC 比值为 6.6。这与 Schauer 等^[69]报道的结果相似, 其研究表明木材燃烧

的 OC/EC 比值为 16.8~40.0, 柴油/汽油驱动的汽车尾气比值为 1.0~4.2。因此, 化石燃料燃烧产生的 OC/EC 比值普遍较低, 而生物质燃烧排放物的 OC/EC 比值往往较高^[70]。甘新城市 OC 与 EC 之间有高的相关系数 ($R^2=0.87 \sim 0.93$, $P<0.01$), 表明二者具有较强的共同排放源^[71]。 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_1 中的 OC/EC 比值分别为 3.2、6.8 和 10.8。OC/EC 比值均大于 2.0 表明 SOA 形成较强, 对粗颗粒来说, 化石燃料更多地促成了碳质气溶胶的排放, 而对较细颗粒来说, 生物质燃烧排放会有显著贡献^[72]。不同城市的比值不同, 如图4所示, 吉木乃的 OC/EC 比值较高, 表明吉木乃的 SOA 形成较多。结合生物质燃烧指示物乙腈的数据来看, 吉木乃的乙腈浓度也相对较高(0.26 ppbv), 吉木乃是中国西北端的边境小镇, 人口较少, 但较高的 OC/EC 比值结果表明吉木乃的秸秆燃烧更为普遍。

本文的无机元素实验只分析了武威、张掖、酒泉和敦煌的 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品。结果表明, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素的平均浓度分别为 $(13.96 \pm 1.67) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(7.14 \pm 0.86) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,分别占总PM浓度的10.0%和9.2%。浓度较高的无机元素为 $\text{Ca} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn}$,这五种元素之和对 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的元素总和的贡献分别为96%~97%和93%~94%,说明地壳元素浓度较高。如图5所示, Cu 、 Pb 、 Zn 、 Cd 、 As

和 Se 的 EF 值均大于10,可以确定这些元素来源于人为来源,如工业废气排放和汽车尾气排放等。 Fe 、 Mg 、 Mn 和 Ca 的 EF 值均小于10, Fe 的 EF 值甚至小于1,说明这些元素来自于地壳源。 Ba 、 Cr 和 Ni 的 EF 值范围为在10左右波动,如武威站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Ni 和 Cr 以及张掖站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Ba 超过10,这些元素的存在同时受地壳自然排放来源和人为活动排放来源影响。

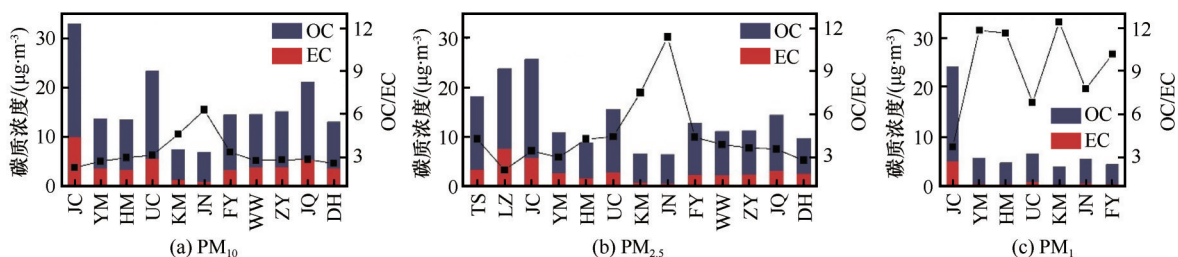


图4 甘新城市颗粒物中碳质气溶胶的质量浓度和组成

Fig. 4 Mass concentration and composition of carbonaceous aerosols in particulate matter in Gansu-Xinjiang cities

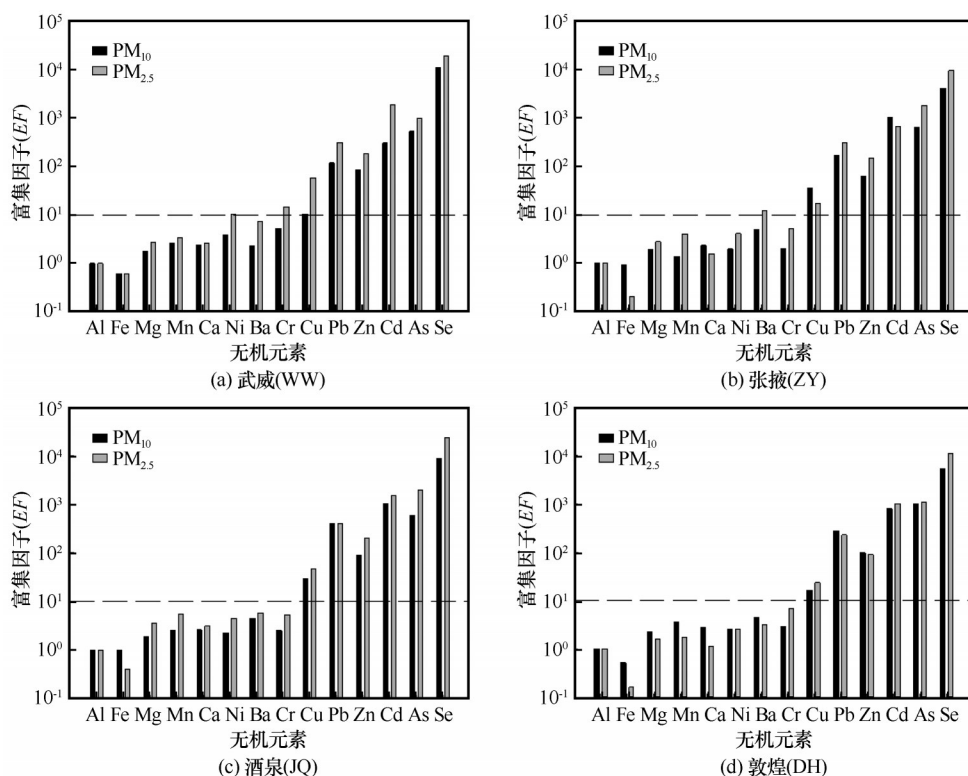


图5 甘新城市无机元素的富集因子(EF)

Fig. 5 Enrichment factors (EF) of inorganic elements in Gansu-Xinjiang cities: Wuwei (a), Zhangye (b), Jiuquan (c) and Dunhuang (d)

2.3 VOCs和颗粒物的健康风险评估

2.3.1 VOCs的非致癌和致癌风险评估

甘新城市VOCs组分(乙腈、MEK、甲苯、苯乙烯、二甲苯、三甲基苯、乙醛、苯和萘)对人群的非致

癌风险评估见表7。九种VOCs组分的非致癌累积风险指数(HI)值是1.32(范围为 $8.63 \times 10^{-1} \sim 2.83$), HI 均值大于1(暴露人群的可接受水平),说明城市VOCs的非致癌风险显著。 HI 值较高的城市为金昌

表7 甘新城市 VOCs 的非致癌和致癌风险评估

Table 7 Non-carcinogenic and carcinogenic risk assessment of VOCs in Gansu-Xinjiang cities

非致癌风险	兰州	金昌	玉门	哈密	乌鲁木齐	克拉玛依	吉木乃	富蕴	平均
乙腈	2.07×10^{-2}	1.44×10^{-2}	5.69×10^{-3}	5.09×10^{-3}	8.99×10^{-3}	5.69×10^{-3}	7.79×10^{-3}	5.69×10^{-3}	9.25×10^{-3}
MEK	3.50×10^{-4}	8.75×10^{-4}	2.00×10^{-4}	1.38×10^{-4}	4.31×10^{-4}	1.94×10^{-4}	1.06×10^{-4}	1.19×10^{-4}	3.02×10^{-4}
甲苯	5.73×10^{-4}	4.22×10^{-4}	1.04×10^{-4}	9.55×10^{-5}	1.75×10^{-4}	1.43×10^{-4}	1.27×10^{-4}	1.91×10^{-4}	2.29×10^{-4}
苯乙烯	1.48×10^{-3}	2.16×10^{-3}	1.12×10^{-3}	8.99×10^{-4}	8.54×10^{-4}	8.09×10^{-4}	7.19×10^{-4}	1.08×10^{-3}	1.14×10^{-3}
二甲苯	2.79×10^{-2}	3.02×10^{-2}	6.87×10^{-3}	5.98×10^{-3}	1.28×10^{-2}	6.87×10^{-3}	5.95×10^{-3}	9.16×10^{-3}	1.32×10^{-2}
三甲基苯	2.42×10^{-2}	3.57×10^{-1}	1.91×10^{-1}	1.28×10^{-1}	9.58×10^{-2}	9.93×10^{-2}	1.04×10^{-1}	1.75×10^{-1}	1.47×10^{-1}
乙醛	1.08	2.37	1.39	7.11×10^{-1}	9.59×10^{-1}	9.25×10^{-1}	8.58×10^{-1}	6.61×10^{-1}	1.12
苯	6.09×10^{-2}	5.41×10^{-2}	1.24×10^{-2}	1.24×10^{-2}	2.48×10^{-2}	1.24×10^{-2}	1.35×10^{-2}	1.58×10^{-2}	2.58×10^{-2}
萘	3.68×10^{-4}	4.05×10^{-4}	1.84×10^{-4}	1.47×10^{-4}	1.84×10^{-4}	1.66×10^{-4}	1.47×10^{-4}	1.66×10^{-4}	2.21×10^{-4}
HI 值	1.22	2.83	1.61	8.63×10^{-1}	1.10	1.05	9.90×10^{-1}	8.69×10^{-1}	1.32
致癌风险	兰州	金昌	玉门	哈密	乌鲁木齐	克拉玛依	吉木乃	富蕴	平均
乙醛	8.88×10^{-6}	1.95×10^{-5}	1.14×10^{-5}	5.82×10^{-6}	7.85×10^{-6}	7.57×10^{-6}	7.02×10^{-6}	5.41×10^{-6}	9.18×10^{-6}
苯	5.91×10^{-6}	5.25×10^{-6}	1.20×10^{-6}	1.20×10^{-6}	2.40×10^{-6}	1.20×10^{-6}	1.31×10^{-6}	1.53×10^{-6}	2.50×10^{-6}
萘	1.56×10^{-5}	1.71×10^{-5}	7.79×10^{-6}	6.21×10^{-6}	7.76×10^{-6}	6.98×10^{-6}	6.21×10^{-6}	6.99×10^{-6}	9.33×10^{-6}
LCR 值	3.04×10^{-5}	4.19×10^{-5}	2.04×10^{-5}	1.32×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.58×10^{-5}	1.45×10^{-5}	1.39×10^{-5}	2.10×10^{-5}

(2.83)、玉门(1.61)和兰州(1.22),HI 值较低的城市为哈密(8.63×10^{-1})、富蕴(8.69×10^{-1})和吉木乃(9.90×10^{-1})。HI 值较高的组分为乙醛(1.12)、三甲基苯(1.47×10^{-1})和苯(2.58×10^{-2}),HI 值较低的组分为萘(2.21×10^{-4})、甲苯(2.29×10^{-4})和 MEK(3.02×10^{-4})。并且,乙醛的非致癌风险危害熵值(HQ)值在兰州、金昌和玉门均大于1,说明兰州、金昌和玉门存在潜在的乙醛暴露非致癌风险,而其他城市各 VOCs 组分的 HQ 值均小于1。

甘新城市 VOCs 组分(乙醛、苯和萘)对人群的致癌风险评估见表7。三种 VOCs 组分的终生致癌风险指数(LCR)值是 2.10×10^{-5} (范围为 1.32×10^{-5} 至 4.19×10^{-5}),LCR 均值介于 1.00×10^{-4} (暴露人群的可耐受水平)至 1.00×10^{-6} (暴露人群的可接受水平)之间,说明城市 VOCs 的致癌风险处于可接受水平。LCR 值较高的城市为金昌(4.19×10^{-5})、兰州(3.04×10^{-5})和玉门(2.04×10^{-5}),LCR 值较低的城市为哈密(1.31×10^{-5})、富蕴(1.39×10^{-5})和吉木乃(1.45×10^{-5})。各组分的 LCR 值高低排序为萘(9.33×10^{-6})>乙醛(9.18×10^{-6})>苯(2.50×10^{-6}),且萘和乙醛在所有城市的致癌暴露的(Risk)值介于 1.00×10^{-4} ~ 1.00×10^{-6} 之间,说明城市的萘和乙醛的致癌风险处于可接受水平。

因此,为减少 VOCs 的非致癌风险需要管控乙醛,为减少致癌风险需要管控乙醛和萘。研究表明

甘新城市居民区大气中乙醛主要来自于机动车尾气,其次为溶剂使用^[37]。城市汽车含氧燃料(包括乙醇和甲基叔丁基醚混合燃料等)的使用会增加燃料乙醛的排放量^[73];城市化进程中,人为生产生活的溶剂使用会挥发大量乙醛,例如装修油品、工业有机原料等^[74]。建议严格管控城市机动车尾气排放和溶剂使用以减少乙醛的排放。此外,据 Altshuller^[75]计算,乙醛的二次生成可能大于一次排放,且二次生成的高峰期通常出现在中午时期(11:00 am—15:00 pm)。建议当地居民应尽量避免在高浓度乙醛下(即中午时期)暴露。萘的来源主要为汽车尾气排放和煤炭/生物质燃烧,其次是工业排放等^[76],Kumar 等^[77]提出汽车尾气排放的萘占城区大气中萘总量的70%,Tang 等^[78]提出煤炭燃烧是大气中萘的主要贡献者(43.4%)。建议优先管控甘新城市机动车尾气排放和生物质/煤炭燃烧以减少萘的排放。

2.3.2 颗粒物中重金属的非致癌和致癌风险评估
甘新城市 PM₁₀和PM_{2.5}中重金属(Mn、Zn、Cu、Pb、Cd、As、Cr和Ni)对人群的非致癌风险评估分别见表8和表9。PM₁₀和PM_{2.5}中八种重金属的HI均值是2.39(范围为1.24至3.28)和1.81(范围为1.41至2.27),HI 值均大于1,说明城市PM中重金属的非致癌风险显著,PM₁₀高于PM_{2.5}。PM₁₀中重金属的HI 值较高的城市为敦煌(3.28),较低的城市为

张掖(1.24); $PM_{2.5}$ 中重金属的 HI 值较高的城市为敦煌(2.27),较低的城市为张掖(1.41)。所有城市 PM 中的 Mn 元素的风险指数 HQ 值均大于1,说明各城市存在潜在的 Mn 暴露非致癌风险。其他七种元素的 HQ 值均小于1,说明各城市的 Zn 、 Cu 、 Pb 、 Cd 、 As 、 Cr 和 Ni 元素不存在非致癌风险。

甘新城市 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的重金属(As 、 Cd 、 Ni 和 Cr)对人群的致癌风险评估见表8和表9。 PM_{10}

和 $PM_{2.5}$ 中四种重金属的 LCR 值分别是 2.12×10^{-4} (范围为 $1.35\times 10^{-4}\sim 2.90\times 10^{-4}$)和 1.80×10^{-4} (范围为 $1.12\times 10^{-4}\sim 2.29\times 10^{-4}$), LCR 值均大于 1.00×10^{-4} ,说明城市 PM 中重金属的致癌风险显著,对 PM_{10} 高于 $PM_{2.5}$ 。 PM_{10} 中重金属的 LCR 值较高的城市为敦煌(2.90×10^{-4}),较低的城市为张掖(1.35×10^{-4}); $PM_{2.5}$ 中重金属的 LCR 值较高的城市为敦煌(2.29×10^{-4}),较低的城市为张掖(1.12×10^{-4})。对于各重金属元

表8 甘新城市 PM_{10} 中重金属的非致癌风险和致癌风险评估

Table 8 Non-carcinogenic risk and carcinogenic risk assessment of heavy metals in PM_{10} in Gansu-Xinjiang cities

非致癌风险	武威	张掖	酒泉	敦煌	平均
Mn	2.37	1.09	2.18	2.91	2.14
Zn	2.59×10^{-4}	1.73×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.59×10^{-4}	2.40×10^{-4}
Cu	1.94×10^{-4}	5.83×10^{-4}	5.18×10^{-4}	2.59×10^{-4}	3.88×10^{-4}
Pb	5.91×10^{-3}	6.65×10^{-3}	1.77×10^{-2}	1.11×10^{-2}	1.04×10^{-2}
Cd	1.36×10^{-4}	4.53×10^{-5}	4.53×10^{-5}	1.36×10^{-4}	2.02×10^{-3}
As	4.32×10^{-2}	4.32×10^{-2}	6.05×10^{-2}	7.78×10^{-2}	5.62×10^{-2}
Cr	2.73×10^{-1}	9.10×10^{-2}	9.10×10^{-2}	2.73×10^{-1}	1.82×10^{-1}
Ni	2.53×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.58×10^{-4}
HI值	2.69	1.24	2.36	3.28	2.39
致癌风险	武威	张掖	酒泉	敦煌	平均
Cd	6.80×10^{-7}	6.80×10^{-6}	6.80×10^{-6}	6.80×10^{-6}	6.80×10^{-6}
As	8.15×10^{-5}	8.15×10^{-5}	1.14×10^{-4}	1.47×10^{-4}	1.14×10^{-4}
Cr	1.36×10^{-4}	4.53×10^{-5}	4.53×10^{-5}	1.36×10^{-4}	9.07×10^{-5}
Ni	1.81×10^{-6}	9.07×10^{-7}	9.07×10^{-7}	9.07×10^{-7}	9.07×10^{-7}
LCR值	2.20×10^{-4}	1.35×10^{-4}	1.67×10^{-4}	2.90×10^{-4}	2.12×10^{-4}

表9 甘新城市 $PM_{2.5}$ 中重金属的非致癌风险和致癌风险评估

Table 9 Non-carcinogenic risk and carcinogenic risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ in Gansu-Xinjiang cities

非致癌风险	武威	张掖	酒泉	敦煌	平均
Mn	1.27	1.27	1.82	2.00	1.59
Zn	2.25×10^{-4}	2.51×10^{-4}	2.25×10^{-4}	2.42×10^{-4}	2.36×10^{-4}
Cu	4.53×10^{-4}	1.94×10^{-4}	3.24×10^{-4}	3.88×10^{-4}	3.40×10^{-4}
Pb	5.91×10^{-3}	8.13×10^{-3}	6.65×10^{-3}	9.61×10^{-3}	7.58×10^{-3}
Cd	2.60×10^{-3}	2.60×10^{-4}	2.60×10^{-3}	2.60×10^{-3}	2.02×10^{-3}
As	3.46×10^{-2}	3.46×10^{-2}	4.32×10^{-2}	6.92×10^{-2}	4.54×10^{-2}
Cr	2.73×10^{-1}	9.10×10^{-2}	9.10×10^{-2}	1.82×10^{-1}	1.59×10^{-1}
Ni	2.53×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.58×10^{-4}
HI值	1.59	1.41	1.96	2.27	1.81
致癌风险	武威	张掖	酒泉	敦煌	平均
Cd	6.80×10^{-6}	6.80×10^{-7}	6.80×10^{-6}	6.80×10^{-6}	6.80×10^{-6}
As	6.52×10^{-5}	6.52×10^{-5}	8.15×10^{-5}	1.30×10^{-4}	8.15×10^{-5}
Cr	1.36×10^{-4}	4.53×10^{-5}	4.53×10^{-5}	9.07×10^{-5}	9.07×10^{-5}
Ni	1.81×10^{-6}	9.07×10^{-7}	9.07×10^{-7}	9.07×10^{-7}	9.07×10^{-7}
LCR值	2.10×10^{-4}	1.12×10^{-4}	1.35×10^{-4}	2.29×10^{-4}	1.80×10^{-4}

素来说,各城市 Ni 元素的致癌风险指数 *Risk* 值低于 1.00×10^{-6} ,说明 Ni 元素的致癌风险可忽略不计。各城市 As、Cd 和 Cr 元素的致癌风险指数 *Risk* 值介于 $1.00 \times 10^{-4} \sim 1.00 \times 10^{-6}$ 之间,As 元素最高,说明 As、Cd 和 Cr 元素致癌风险在可接受范围内,但 As 的致癌风险更高。

因此,为减少重金属的非致癌风险需要管控 Mn 元素,为减少致癌风险需要管控 As 元素。研究表明 Mn 元素主要由风起扬尘过程产生,其次为金属冶炼和机动车尾气排放等^[79-80]。在无机元素的富集因子分析中表明(图 5),甘新城市 Mn 元素的 EF 值低于 1,印证该地区大气 Mn 污染主要来自扬尘。建议优先管控甘新城市的扬尘以减少 Mn 的排放,例如道路、堆场和施工扬尘等。而 As 元素主要由人为活动产生,研究表明甘新城市 As 污染主要来自燃煤,其他少量来源为工业生产及含砷农药的使用等^[81-82],建议优先管控甘新城市的燃煤以减少 As 的排放。As 和 Mn 元素一般会富集在 PM 上进入大气中,故可提升污染排放 PM 的除尘技术,并改善对应设备^[83]。最后,建议推进大气污染物中 As 和 Mn 元素排放标准的制修订工作,将其纳入环境空气质量标准的基本项目。

2.3.3 不确定性分析

健康风险评估存在一定不确定性,主要体现在:(1)模型中人群暴露参数的获取途径主要基于以往的文献研究,而非采样或实验获取。暴露参数的研究结果具有一定代表性,但可能会产生过高或过低的评估误差。(2)由于大气污染物主要由呼吸进入人体,本文主要考虑由呼吸道吸入途径的健康风险,经消化道和皮肤摄入途径忽略不计,这会一定程度低估污染物的健康风险。(3)受数据和参考资料限制,未计算所有大气污染物的健康风险,如正己烷等毒性较强的 VOCs,这会一定程度低估污染物的健康风险。

3 结论

VOCs 和 PM 在我国排放负荷巨大,西北地区大气环境具有沙尘量高且湿度低的特点,近年来二次污染程度不断加剧,对该地区大气污染特征和影响的科学认识亟待提高。通过对甘新地区十三个城市的 VOCs 和三种粒径颗粒物(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_1)进行综合观测,本文揭示了该地区 VOCs 和颗粒物的污染特征和健康风险,主要结论如下:

(1)污染特征分析表明甘新城市平均 TVOCs 浓度为 41.84 ppbv,主要 VOCs 物种为甲醇(22.75 ppbv)、乙醛(5.23 ppbv)、甲酸+乙醇(2.75 ppbv)、丙酮(2.57 ppbv)和乙酸(2.10 ppbv)。金昌、乌鲁木齐和兰州的 VOCs 浓度较高,而克拉玛依、吉木乃和哈密浓度较低。VOCs 组分的总浓度高于国内外其他城市的平均浓度,主要为甲醇的浓度较高,而芳香烃的浓度低于其他城市。 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_1 的平均质量浓度分别为 $139.39 \mu g \cdot m^{-3}$ 、 $77.66 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $44.76 \mu g \cdot m^{-3}$,金昌、玉门、乌鲁木齐和酒泉的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 浓度超过国家二级标准,WSIIs 是 PM 的主要组分,占总 PM 浓度的 25%~32%。

(2)健康风险评估表明甘新城市 VOCs 的非致癌风险显著,致癌风险处于可接受水平。金昌市 VOCs 的致癌和非致癌风险均较高,而哈密市均最低。各 VOCs 组分中,乙醛的非致癌风险较高,苯的致癌风险较高。 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的非致癌和致癌风险均显著,且 PM_{10} 的致癌和非致癌风险均高于 $PM_{2.5}$ 。敦煌市重金属元素的致癌和非致癌风险均最高,而张掖市均最低。各重金属元素中,Mn 元素的非致癌风险较高,As 元素的致癌风险较高。

参考文献(References):

- [1] Fry M M, Schwarzkopf M D, Adelman Z, et al. Air quality and radiative forcing impacts of anthropogenic volatile organic compound emissions from ten world regions[J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2014, 14: 523-535.
- [2] Liang C S, Duan F K, He K B, et al. Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of $PM_{2.5}$ [J]. *Environment International*, 2016, 86: 150-170.
- [3] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4605-4638.
- [4] Kroll J H, Seinfeld J H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 3593-3624.
- [5] Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. Atmospheric environmental chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006. [唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.]
- [6] Li M, Zhang Q, Zheng B, et al. Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990—2017: drivers, speciation and ozone formation potential[J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2019, 19: 8897-8913.
- [7] Shao Min, Yuan Bin, Wang Ming, et al. Volatile organic compounds in the atmosphere: sources and the roles in atmospheric chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2020. [邵敏,袁斌,王鸣,等. 挥发性有机物(VOCs)来源及其大气化学作用[M]. 北京: 科学出版社, 2020.]
- [8] He Kebing, Yang Fumo, Duan Fengkui, et al. Atmospheric

- particulate matter and regional compound pollution [M]. Beijing: Science Press, 2011. [贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.]
- [9] Chai Fahe. Long-term efforts for blue sky forever: pollution co-controlling on $PM_{2.5}$ and ozone [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2020, 45(6): 148-149. [柴发合. 久久为功, 蓝天永驻: $PM_{2.5}$ 与臭氧协同控制 [J]. 环境与可持续发展, 2020, 45(6): 148-149.]
- [10] Tao J, Gao J, Zhang L, et al. $PM_{2.5}$ pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2014, 14: 8679-8699.
- [11] Mo Z, Shao M, Lu S, et al. Characterization of non-methane hydrocarbons and their sources in an industrialized coastal city, Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 593/594: 641-653.
- [12] Liu B, Li Y, Wang L, et al. Source directional apportionment of ambient $PM_{2.5}$ in urban and industrial sites at a megacity in China [J]. *Atmospheric Research*, 2020, 235: 104764.
- [13] Huang X, Zhang B, Xia S, et al. Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114152.
- [14] Guan Q Y, Liu Z Y, Yang L Q, et al. Variation in $PM_{2.5}$ source over megacities on the ancient Silk Road, northwestern China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208: 897-903.
- [15] Zhou X, Li Z, Zhang T, et al. Chemical nature and predominant sources of PM_{10} and $PM_{2.5}$ from multiple sites on the Silk Road, Northwest China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, 12: 425-436.
- [16] Filonchik M. Characteristics of the severe March 2021 Gobi Desert dust storm and its impact on air pollution in China [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132219.
- [17] Tang Guiqian, Liu Yuting, Gao Wenkang, et al. Alert to the migration of air pollution and carbon emission to northwest China [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2022, 37(2): 230-237. [唐贵谦, 刘钰婷, 高文康, 等. 警惕大气污染和碳排放向西北迁移 [J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(2): 230-237.]
- [18] Noziere B, Kalberer M, Claeys M, et al. The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: state of the art and challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 3919-3983.
- [19] Blake R S, Monks P S, Ellis A M. Proton-transfer reaction mass spectrometry [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109: 861-896.
- [20] de Gouw J, Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, 26: 223-257.
- [21] Cappellin L, Karl T, Probst M, et al. On quantitative determination of volatile organic compound concentrations using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 2283-2290.
- [22] Yuan B, Koss A R, Warneke C, et al. Proton-transfer-reaction mass spectrometry: applications in atmospheric sciences [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117: 13187-13229.
- [23] de Gouw J A, Goldan P D, Warneke C, et al. Validation of proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D21): 4682.
- [24] Zhou X, Li Z, Zhang T, et al. Multisize particulate matter and volatile organic compounds in arid and semiarid areas of Northwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 300: 118875.
- [25] Sun J Y, Qin D H, Mayewski P A, et al. Soluble species in aerosol and snow and their relationship at Glacier 1, Tien Shan, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, 103 (D21): 28021-28028.
- [26] Zhao Z P, Li Z Q. Determination of soluble ions in atmospheric aerosol by ion chromatography [J]. *Modern Scientific Instrument*, 2004, 5: 46-49.
- [27] Zhang X, Li Z, Wang F, et al. Carbonaceous Aerosols in PM_1 , $PM_{2.5}$, and PM_{10} Size Fractions over the Lanzhou City, Northwest China [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(12): 1368.
- [28] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 241-265.
- [29] Hsu S C, Liu S C, Tsai F, et al. High wintertime particulate matter pollution over an offshore island (Kinmen) off southeastern China: an overview [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115: D17309.
- [30] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: Volume I. Human health evaluation manual (Part E, supplemental guidance for dermal risk assessment) [R]. Washington D. C., USEPA, 2004.
- [31] Duan X L. Exposure factors handbook of Chinese population (adult) [M]. Beijing: China Environmental Protection Agency, 2014.
- [32] Sinha V, Kumar V, Sarkar C, et al. Chemical composition of pre-monsoon air in the Indo-Gangetic plain measured using a new air quality facility and PTR-MS: high surface ozone and strong influence of biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2014, 14: 5921-5941.
- [33] Lamb B, Velasco E, Allwine E, et al. Ambient VOC measurements in Mexico City during the MCMA 2002 and 2003 field campaigns [C]//Sixth Conference on Atmospheric Chemistry: Air Quality in Megacities. American Meteorological Society, Seattle, WA, 2004.
- [34] Sahu L K, Tripathi N, Yadav R, et al. Contribution of biogenic and photochemical sources to ambient VOCs during winter to summer transition at a semi-arid urban site in India [J]. *Environment Pollution*, 2017, 229: 595-606.
- [35] Apel E C, Emmons L K, Karl T, et al. Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan area [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2010, 10: 2353-2375.
- [36] Zheng H, Kong S F, Xing X L, et al. Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in Northwest China for 1 year [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2018, 18: 4567-4595.
- [37] Zhou X, Li Z Q, Zhang T J, et al. Volatile organic compounds in a typical petrochemical industrialized valley city of northwest China based on high-resolution PTR-MS measurements: characterization, sources and chemical effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 883-896.
- [38] Zhang Y, Wang X, Barletta B, et al. Source attributions of hazardous aromatic hydrocarbons in urban, suburban and rural areas in the Pearl River Delta (PRD) region [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251(2): 403-411.
- [39] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II-

- gas phase reactions of organic species[J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2006, 6: 3625-4055.
- [40] Fick S E, Hijmans R J. WorldClim 2: new 1 km spatial resolution climate surfaces for global land areas [J]. *International Journal of Climatology*, 2017, 37(12): 4302-4315.
- [41] Langford B, Davison B, Nemitz E, et al. Mixing ratios and eddy covariance flux measurements of volatile organic compounds from an urban canopy (Manchester, UK) [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2009, 9: 1971-1987.
- [42] Alexia B, Valérie G, Stéphane S, et al. Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France) [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2016, 16: 11961-11989.
- [43] Islam M R, Jayarathne T, Simpson I J, et al. Ambient air quality in the Kathmandu Valley, Nepal, during the pre-monsoon: concentrations and sources of particulate matter and trace gases [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2020, 20: 2927-2951.
- [44] Rantala P, Järvi L, Taipale R, et al. Anthropogenic and biogenic influence on VOC fluxes at an urban background site in Helsinki, Finland [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2016, 16: 7981-8007.
- [45] Filella I and Peñuelas J. Daily, weekly and seasonal relationships among VOCs, NOx and O3 in a semi-urban area near Barcelona [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, 54: 189-201.
- [46] Jordan C, Fitz E, Hagan T, et al. Long-term study of VOCs measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2009, 9: 4677-4697.
- [47] Maji S, Yadav R, Beig, G et al. On the processes governing the variability of PTR-MS based VOCs and OVOCs in different seasons of a year over hilllocky mega city of India [J]. *Atmospheric Research*, 2021, 261: 105736.
- [48] Pan X, Kanaya Y, Tanimoto H, et al. Examining the major contributors of ozone pollution in a rural area of the Yangtze River Delta region during harvest season [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2015, 15: 6101-6111.
- [49] Wu C, Wang C, Wang S, et al. Measurement report: important contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of volatile organic compounds in urban air [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2020, 20: 14769-14785.
- [50] Huang X, Wang C, Zhu B, et al. Exploration of sources of OVOCs in various atmospheres in southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 831-842.
- [51] Yuan B, Hu W W, Shao M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2013, 13: 8815-8832.
- [52] Tian M, Liu Y, Yang F, et al. Increasing importance of nitrate formation for heavy aerosol pollution in two megacities in Sichuan Basin, southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 898-905.
- [53] Huang K, Zhuang G, Li J, et al. Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115: D00K13.
- [54] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the north pacific during pem-west [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 2011-2023.
- [55] Zhao S, Yu Y, Yin D, et al. Annual and diurnal variations of gaseous and particulate pollutants in 31 provincial capital cities based on in situ air quality monitoring data from China National Environmental Monitoring Center [J]. *Environment International*, 2016, 86: 92-106.
- [56] Ye Z L, Liu J S, Gu A J, et al. Chemical characterization of fine particulate matter in Changzhou, China, and source apportionment with offline aerosol mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2017, 17: 2573-2592.
- [57] Tian S L, Pan Y P, Wang Y S. Ion balance and acidity of size-segregated particles during haze episodes in urban Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2018, 201: 159-167.
- [58] Shi Yang. Airborne submicron particulate (PM₁) pollution in Shanghai: chemical variability, source apportionments and the impacts on haze formation [D]. Shanghai: Fudan University, 2014. [施洋. 上海市大气亚微米级颗粒物(PM₁)污染特征与霾污染形成机制[D]. 上海: 复旦大学, 2014.]
- [59] Cheng C L, Wang G H, Meng J J, et al. Size-resolved airborne particulate oxalic and related secondary organic aerosol species in the urban atmosphere of Chengdu, China [J]. *Atmospheric Research*, 2015, 161/162: 134-142.
- [60] Peng Chao, Zhang Dan, Fang Weikai, et al. Characteristics of water-soluble ions in multi-size particles in Chongqing [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(10): 4529-4540. [彭超, 张丹, 方维凯. 等. 重庆市不同粒径颗粒物中水溶性离子污染特征[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(10): 4529-4540.]
- [61] Long S L, Zeng J R, Li Y, et al. Characteristics of secondary inorganic aerosol and sulfate species in size-fractionated aerosol particles in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26: 1040-1051.
- [62] Qiu Chenchen. Particle size distribution and pollution characteristics of water-soluble ions in atmospheric particulate matter in Jiangbei New Area, Nanjing [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2021. [邱晨晨. 南京江北新区大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和污染特征[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.]
- [63] Tao Yuele, Li Qinkai, Zhang Jun, et al. Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4034-4043. [陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(10): 4034-4043.]
- [64] Tao Y, Yin Z, Ye X, et al. Size distribution of water-soluble inorganic ions in urban aerosols in Shanghai [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, 5(4): 639-647.
- [65] Cao J, Wu F, Chow J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2005, 5: 3127-3137.
- [66] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(9): 1567-1584.
- [67] Chow J C, Watson J G, Lu Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 2079-2112.
- [68] Saarikoski S, Sillanpää M, Saarnio K, et al. Impact of biomass combustion on urban fine particulate matter in Central and Northern Europe [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2008, 191: 265-277.
- [69] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environment*

- tal Science & Technology, 2002, 36: 1169-1180.
- [70] Han Y M, Cao J J, Lee S C, et al. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China [J]. Atmospheric Chemistry Physics, 2010, 10: 595-60.
- [71] Safai P D, Raju M P, Rao P S P, et al. Characterization of carbonaceous aerosols over the urban tropical location and a new approach to evaluate their climatic importance[J]. Atmospheric Environment, 2014, 92: 493-500.
- [72] Tiwari S, Bisht D S, Srivastava A K, et al. Simultaneous measurements of black carbon and $PM_{2.5}$, CO and NO_x variability at a locally polluted urban location in India [J]. Natural Hazards, 2015, 75: 813-829.
- [73] Anderson L G, Lanning Barrell R, et al. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30 (12): 2113-2123.
- [74] Zhang Haoran. Pollution characteristics and sources of atmospheric VOCs in Nanchang in 2021[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2022. [张浩然. 南昌市2021年大气VOCs污染特征和来源分析[D]. 南昌: 东华理工大学, 2022.]
- [75] Altshuller A P. Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours[J]. Atmospheric Environment, 1993, 27(A): 21-32.
- [76] Fang H, Luo S L, Huang X Q, et al. Ambient naphthalene and methyl naphthalenes observed at an urban site in the Pearl River Delta region: sources and contributions to secondary organic aerosol[J]. Atmospheric Environment, 2021, 252: 118295.
- [77] Kumar V, Kothiyal N C. Studies on carcinogenic PAHs emission generated by vehicles and its correlation to fuel and engine types [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2014, 16 (1): 48-58.
- [78] Tang T G, Cheng Z N, Xu B Q, et al. Triple isotopes ($\delta^{13}C$, δ^2H , and $\Delta^{14}C$) compositions and source apportionment of atmospheric naphthalene: a key surrogate of intermediate-volatility organic compounds (IVOCs) [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54: 5409-5418.
- [79] Xuan J. Emission inventory of eight elements, Fe, Al, K, Mg, Mn, Na, Ca and Ti, in dust source region of East Asia [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(5): 813-821.
- [80] Zheng Mei, Zhang Yanjun, Yan Caiqing, et al. Review of $PM_{2.5}$ source apportionment methods in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, 50 (6): 1141-1154. [郑玫, 张延君, 闫才青. 等. 中国 $PM_{2.5}$ 来源解析方法综述[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014, 50(6): 1141-1154.]
- [81] Luo H, Wang Q, Guan Q, et al. Heavy metal pollution levels, source apportionment and risk assessment in dust storms in key cities in Northwest China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 422: 126878.
- [82] Xiao Kai. The pollution characteristics, source analysis and health risk assessment of $PM_{2.5}$, PM_{10} and their inorganic elements in Jiayuguan City [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2021. [肖凯. 嘉峪关市大气颗粒物 $PM_{2.5}$, PM_{10} 及其无机元素污染特征、来源解析及健康风险评估[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.]
- [83] Jiang Hualiang, Wang Zongshuang, Wu Xuefang, et al. Pollution characteristics, sources and control of arsenic in $PM_{2.5}$ in China [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(6): 464-470. [江华亮, 王宗爽, 武雪芳. 等. 我国大气 $PM_{2.5}$ 中砷的污染特征、来源及控制[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(6): 464-470.]

Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds and particulate matter in Gansu-Xinjiang cities

ZHOU Xi^{1,2}, LI Zhongqin^{2,3,4}, MU Cuicui¹, WANG Feiteng², LI Kaiming⁵,
YOU Xiaoni⁶, ZHANG Xin², WANG Fanglong²

(1. College of Resources and Environment, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. College of Geography and Environmental Sciences, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 4. College of Science, Shihezi University, Shihezi 832000, Xinjiang, China; 5. College of Urban Environment, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China; 6. College of Resources and Environmental Engineering, Tianshui Normal University, Tianshui 741000, Gansu, China)

Abstract: The emission load of VOCs and PM in China is huge, and the atmospheric environment in northwest China is characterized by high sand and dust volume and low humidity, and the level of secondary pollution has been increasing in recent years, and the scientific understanding of the characteristics and effects of atmospheric pollution in this region needs to be improved urgently. In this paper, volatile organic compounds (VOCs), PM (PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1) and their fractions (water-soluble inorganic ions, carbonaceous aerosols and inorganic elements) were sampled and analyzed in the atmosphere of thirteen cities in Gansu Province and Xinjiang Uyghur Autonomous Region (Gansu-Xinjiang region) based on proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) and particulate matter (PM) collection and analysis techniques. The pollution characteristics and health risks of VOCs and PM in the urban atmosphere of Gansu-Xinjiang region were investigated. The main results were: (1) The pollution characteristics analysis showed that the average total VOCs (TVOCs) concentration was (41.84 ± 7.56) ppbv, oxygenated VOCs (OVOCs) were the important components of VOCs, and the total concentration of VOCs components was higher than that of other cities at home and abroad, mainly methanol, while aromatic hydrocarbons were lower than that of other cities. the average concentrations of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 had average concentrations of $(139.39 \pm 32.63) \mu g \cdot m^{-3}$, $(77.66 \pm 25.39) \mu g \cdot m^{-3}$ and $(44.76 \pm 17.59) \mu g \cdot m^{-3}$, respectively, and water-soluble inorganic ions (WSIIs) were important components of PM in the region. (2) Health risk assessment showed that the non-carcinogenic risk of VOCs in the region was significant and the carcinogenic risk of VOCs was at an acceptable level; The non-carcinogenic risk and carcinogenic risk of heavy metals in PM were both significant. The non-carcinogenic risk of acetaldehyde and the carcinogenic risk of naphthalene are high, and the non-carcinogenic risk of Mn and the carcinogenic risk of As are high, so the control of acetaldehyde, naphthalene, Mn and As elements should be strengthened to reduce the risk of air pollution to human health.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); particulate matter (PM); Northwest China; pollution characteristics; health risk assessment

(责任编辑: 董志文)