

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022091605

王璐瑶, 何婧, 张婷, 等. 烟花爆竹燃放事件对宝鸡市空气质量的影响及健康风险评估[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 3004-3016.

WANG Luyao, HE Jing, ZHANG Ting, et al. Impact of fireworks displays events on air quality and health risk assessment in Baoji[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (9): 3004-3016.

## 烟花爆竹燃放事件对宝鸡市空气质量的影响及健康风险评估\*

王璐瑶<sup>1,2,4</sup> 何婧<sup>3</sup> 张婷<sup>1,4</sup> 刘随心<sup>1,4</sup>\*\* 苏慧<sup>1,2</sup>  
操玥<sup>1,2</sup> 杨雪玲<sup>1,2</sup> 李焕<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安, 710061; 2. 西安地球环境创新研究院, 西安, 710061; 3. 宝鸡市环境监测中心站, 宝鸡, 721016; 4. 陕西关中平原区域生态环境变化与综合治理国家野外科学观测研究站, 西安, 710061)

**摘要** 基于宝鸡市2020年春节期高时间分辨率大气颗粒物及主要化学组分数据(包括PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、水溶性离子和重金属元素等), 针对燃放烟花爆竹对关键污染组分的影响及重金属呼吸暴露健康风险评价进行了分析. 结果表明, 烟花爆竹燃放期和非燃放期PM<sub>2.5</sub>质量浓度均值分别为168.6 μg·m<sup>-3</sup>和125.4 μg·m<sup>-3</sup>. 其中浓度升高较为明显(增长倍数>1)的组分为Mg<sup>2+</sup>、Ba、K和K<sup>+</sup>, 从非燃放期的71.1、16.7、980.0 ng·m<sup>-3</sup>和1.26 μg·m<sup>-3</sup>, 升高至609.0、140.7、2907.6 ng·m<sup>-3</sup>和2.61 μg·m<sup>-3</sup>. 相较于非燃放期, 燃放烟花爆竹期间SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>二次无机转化提高, 酸性离子SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量更为丰富; 二次无机离子在细颗粒物中的占比由非燃放期39.7%增高至燃放期45.0%. 相关性分析可以发现, Al、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、K和Ba等组分燃放期相关性明显升高, 但是有一部分组分(如Sb、Ca、As等)相关性却降低, 这归因于烟花添加物质不同. 利用健康风险评估模型, 发现重金属非致癌风险呈现出儿童>成年男性>成年女性, 风险值均小于1, 说明对人体健康影响较小; 而重金属致癌风险呈现: 成年男性>成年女性>儿童, 多种重金属元素暴露的致癌风险在10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup>之间, 存在一定的致癌风险. 烟花爆竹燃放不仅会引起空气质量恶化, 还会对人体造成一定的危害. 因此, 烟花爆竹禁燃对改善城市空气质量至关重要.

**关键词** 宝鸡市, 烟花爆竹燃放期, 非烟花爆竹燃放期, PM<sub>2.5</sub>, 健康风险.

### Impact of fireworks displays events on air quality and health risk assessment in Baoji

WANG Luyao<sup>1,2,4</sup> HE Jing<sup>3</sup> ZHANG Ting<sup>1,4</sup> LIU Suixin<sup>1,4</sup>\*\* SU Hui<sup>1,2</sup>  
CAO Yue<sup>1,2</sup> YANG Xuelling<sup>1,2</sup> LI Huan<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Aerosol Chemistry & Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710061, China; 2. Xi'an Institute for Innovative Earth Environment Research, Xi'an, 710061, China; 3. Baoji Environmental Monitoring Station, Baoji, 721016, China; 4. National Observation and Research Station of Regional Ecological Environment Change and Comprehensive Management in the Guanzhong Plain, Shaanxi, Xi'an, 710061, China)

**Abstract** Based on the measurements of atmospheric particulate matter and the major chemical components (including PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, water-soluble ions, and heavy metal elements) during the Spring

2022年9月16日收稿(Received: September 16, 2022).

\* 宝鸡市大气污染防治“一市一策”驻点跟踪研究项目(DQGG-05-36)资助.

**Supported by** Stagnation Point Tracking Research Project of “One City, One Policy” of Air Pollution Prevention and Control in Baoji City (DQGG-05-36).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: lxx@ieecas.cn

Festival in Baoji in 2020, the variations of major components, effects of fireworks, and the health risk evaluation of heavy metal respiratory exposure were analyzed with high temporal resolution data. The results showed that the average concentrations of  $\text{PM}_{2.5}$  were  $168.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $125.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  during fireworks displays and non-fireworks period, respectively. The concentrations of  $\text{Mg}^{2+}$ , Ba, K and  $\text{K}^+$  were increased significantly (growth multiple  $>1$ ) from 71.1, 16.7, 980.0  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $1.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  during non-fireworks period, to 609.0, 140.7, 2907.6  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $2.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  during fireworks period. The secondary inorganic conversion of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  increased during the firework period, and heightened contributions of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were observed. The proportion of secondary inorganic ions increased from 39.7% (non-fireworks period) to 45.0% (firework period) in fine particulate matter. The correlations among Al,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , K, and Ba increased significantly during the firework period, while these for some components (e.g., Sb, Ca, As, etc.) decreased, which may be attributed to the material added. By using the health risk assessment model recommended by the US EPA, the non-carcinogenic risk of heavy metals elements showed that: child  $>$  adult male  $>$  adult female, and the risk values were less than 1, indicating the impact on human health was small. The carcinogenicity risk of heavy metal was as follows: adult male  $>$  adult female  $>$  children. The carcinogenic risk of exposure to multiple heavy metal elements was between  $10^{-6}$  and  $10^{-4}$  with a certain carcinogenic risk. Fireworks can not only cause air quality deterioration but also cause certain harm to health. Therefore, the establishment of strict measures to ban the fireworks is crucial to improving urban air quality.

**Keywords** Baoji, fireworks displays period, non-fireworks period,  $\text{PM}_{2.5}$ , health risks.

燃放烟花爆竹是国内外在重大宗教和文化节日期间的传统习俗之一,如印度排灯节、法国巴士底日、英国盖伊·福克斯之夜、美国独立日等都要燃放烟花爆竹<sup>[1-2]</sup>。我国在春节和元宵节期间烟花爆竹燃放量最大、时间最集中。烟花爆竹的燃放为节日增添了喜庆气氛,也同时带来了很多负面的影响,如易引起火灾、产生噪声污染,并且向大气中排放了大量的气溶胶污染物等。污染物在短时间内大量排放造成了空气质量急剧恶化,能见度降低<sup>[3]</sup>,影响了人民群众的生产生活也会对人体健康造成危害<sup>[4-5]</sup>,特别是对易感人群,引起哮喘和癌症等疾病<sup>[6-9]</sup>。污染物中的水溶性离子会增加有毒有机物的溶解性<sup>[10]</sup>,难以被生物降解的重金属可以使人体内的蛋白质和酶等失去活性,重金属在人体的某些器官中积累,造成慢性中毒<sup>[11-14]</sup>。因此,近年来各地政府出台了一系列相应的禁限放规定,划定了禁燃区,比如北京市 2017 年规定五环路以内为禁止燃放烟花爆竹区域<sup>[15]</sup>,《上海市烟花爆竹安全管理条例》规定 2017 年起禁止在外环线以内区域燃放烟花爆竹等。针对秋冬季重污染事件频发的问题,2018 年汾渭平原首次被纳入大气污染综合治理攻坚行动中,汾渭平原各城市加大了禁燃禁放的控制范围和管控力度。2018 年春节期间宝鸡市区全面禁止燃放烟花爆竹,2019 年底规定在 2020/1/1—2020/3/31 期间,除市区为禁售禁燃区域之外,凤翔、岐山、扶风、眉县政府也将全域列入烟花爆竹禁燃禁放区域,而其余区县只将其县城建成区列入禁燃禁放区域。但是各地主要针对主城区或主干道周边提出了禁限放措施,而对大多农村地区和城乡结合部没有禁限放要求,导致春节期间烟花爆竹的燃放量仍较大,对宝鸡市及周边地区空气质量仍存在较明显的影响。

尽管在 2019 年生态环保部通报的汾渭平原 11 个重点城市中宝鸡的空气质量综合排名第一,整体空气质量较好,但仍有一些空气污染事件发生,并且在全国 169 个城市中,宝鸡排名倒数第 67 位<sup>[16]</sup>,情况不容乐观。2014 年徐衡等<sup>[17]</sup>分析了春节期间烟花爆竹对宝鸡市区颗粒物浓度的影响,张婷等<sup>[18]</sup>对 2012 年 3 月—2013 年 3 月宝鸡市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子组分污染特征进行了分析,大多数以往研究主要集中在对宝鸡某个季节和近几年的常规污染物及某一次污染事件的研究分析<sup>[19-21]</sup>,或者气象条件对宝鸡污染的影响等<sup>[22]</sup>。随着近年来对空气污染问题的重视和“蓝天保卫战”的顺利实施,宝鸡市大气气溶胶污染的趋势和特征都较之以前发生了很大的变化。

本文选取 2020 年春节期间烟花爆竹燃放对空气质量的影响进行研究,获得了 2020 年春节采样期

间大气颗粒物及其主要化学组分的浓度变化特征,对烟花爆竹中五种成分的化学组分进行了分析,评价了通过呼吸途径造成的人群健康风险(致癌风险和非致癌风险),从而为宝鸡市大气污染防治及制定有针对性的烟花爆竹禁限放等规定提供科学依据和数据支持.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 数据来源

宝鸡市常规大气污染物 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 浓度及气象数据(包括风速、风向、气温、相对湿度)均来自于陕西省环境空气质量监测联网管理平台(<http://221.11.17.250:9000/Home>),边界层高度来源于 ERA5(欧洲中期天气预报中心发布的第五代全球天气气候再分析资料)的逐小时数据(<https://cds.climate.copernicus.eu/#!/home>).目前宝鸡市共设有 8 个国控空气质量自动监测站点.本研究中各项常规污染物浓度为 7 个国控点位的算术平均值(对照点除外),数据时间分辨率为 1 h.

研究时间段为 2020 年 1 月 23 日 16 时—1 月 25 日 16 时(1 月 24 日为除夕),其中烟花爆竹燃放期定义为 1 月 24 日 16 时—1 月 25 日 10 时,非烟花爆竹燃放期为 1 月 23 日 16 时—1 月 24 日 10 时.

### 1.2 采样点

宝鸡位于汾渭平原,关中盆地最西端,南西北三面环山,地貌差异较大,全年受东亚季风控制,当冬季持续东风时,污染就会被推送至盆地最西端,使宝鸡成为污染压力最重的城市.此研究将采样点布设于宝鸡市高新大道 69 号(107.24°E, 34.36°N)高新君悦国际酒店楼顶,距地面约 90 m,位于商业交通居民混合区,周围无明显遮挡,且无明显特定的单一污染源影响,能够代表该市大气颗粒物的污染状况.

### 1.3 仪器

采用 S-611 型在线气体与气溶胶成分监测仪(中国台湾章嘉企业, In-situ Gas And Aerosol Compositions Monitor)连续 24 h 全自动地监测气溶胶中水溶性离子成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>),时间分辨率为 1 h,可实现远程监控,故障主动通知.IGAC 系统抽取外界空气后,先后通过湿式同心圆管气固分离器和凝结微粒采样器,收集的颗粒物水溶液样品再进入离子色谱仪进行分析,得到颗粒物中无机离子的浓度<sup>[23]</sup>.具体仪器原理和质控措施见参考文献<sup>[24]</sup>.

使用 AMMS-100 型大气重金属分析仪(中国聚光科技公司),可同时监测 30 种元素(Hg、Ag、Sc、Pd、Te、Cs、Ni、Sb、Sn、Pb、Se、Al、Si、As、Ca、K、Co、Mo、Tl、Br、Ga、Cr、Cd、Zn、Cu、Fe、Mn、Ti、V、Ba).该设备采用精密恒流采样系统,精确控制采集的空气体积,通过滤膜富集空气中的颗粒物,利用 X 射线荧光技术得出元素浓度(单位 ng·m<sup>-3</sup>),时间分辨率为 1 h,元素检出限最低可达 0.01 ng·m<sup>-3</sup>.仪器需定期清洗采样头、PM<sub>2.5</sub> 切割器和采样管,并定期更换滤膜,检查真空泵及气密性等,具体质控措施见参考文献<sup>[25]</sup>.

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 阴阳离子平衡

研究表明,阴阳离子平衡通常可以用来判断颗粒物的酸碱性,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>等阴离子为致酸性离子,阳离子则可以增加颗粒物的碱性<sup>[26]</sup>.当阴阳离子当量的比值小于 1 时,颗粒物偏碱性;比值大于 1 时,颗粒物偏酸性<sup>[27]</sup>.阴阳离子当量计算公式为:

$$\text{阴离子当量(Anionequivalent)} = \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{48} + \frac{\rho(\text{NO}_3^-)}{62} + \frac{\rho(\text{Cl}^-)}{35.5} \quad (1)$$

$$\text{阳离子当量(Cationequivalent)} = \frac{\rho(\text{NH}_4^+)}{18} + \frac{\rho(\text{K}^+)}{39} + \frac{\rho(\text{Ca}^{2+})}{20} \quad (2)$$

式中,ρ均为质量浓度(μg·m<sup>-3</sup>).

#### 1.4.2 水溶性离子氧化率

硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)是影响大气化学性质的主要参数,SOR 和 NOR 分别代表硫酸化物和氮氧化物转化为硫酸盐和硝酸盐的转化率.SOR、NOR 值越高,表示大气中存在明显的二次转化过程,有越多的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 转化为二次无机离子.在一次污染物中,SOR 和 NOR 值通常小于 0.1,因

此可以认为 SOR 和 NOR 大于 0.1 作为大气中发生二次转化的分界值<sup>[28]</sup>. 使用下面公式计算 SOR 和 NOR:

$$\text{SOR} = \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{48} / \left[ \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{48} + \frac{\rho(\text{SO}_2)}{64} \right] \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{\rho(\text{NO}_3^-)}{62} / \left[ \frac{\rho(\text{NO}_3^-)}{62} + \frac{\rho(\text{NO}_2)}{46} \right] \quad (4)$$

式中,  $\rho$ 均为质量浓度( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

#### 1.4.3 暴露剂量计算

大气中重金属元素进入人体的暴露途径有 3 种: 呼吸、口和皮肤暴露, 其中呼吸摄入为主要途径<sup>[29]</sup>. 因此, 本文仅对呼吸途径的暴露风险进行评估. 根据 US EPA 推荐的健康风险评估暴露模型, 可以用来估算经呼吸途径摄入人体的重金属暴露剂量、非致癌物质的非致癌风险及致癌物质的致癌风险. 本研究主要评价细颗粒物中 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Cd、Sb、Ba、Pb 等 11 种重金属通过呼吸途径对人体引起的健康风险, 其中 Cr、Co、Ni、As、Cd 为致癌物质<sup>[30]</sup>.

对于非致癌物质, 暴露剂量用日均暴露剂量(ADD,  $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ )来表示<sup>[31]</sup>, 公式如下:

$$\text{ADD} = C \times \frac{\text{InhR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (5)$$

对于致癌物质, 暴露剂量用终生日均暴露剂量(LADD,  $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ )来表示<sup>[32]</sup>, 公式如下:

$$\text{LADD} = C \times \frac{\text{EF}}{\text{AT}} \times \left( \frac{\text{InhR}_{\text{child}} \times \text{ED}_{\text{child}}}{\text{BW}_{\text{child}}} + \frac{\text{InhR}_{\text{adult}} \times \text{ED}_{\text{adult}}}{\text{BW}_{\text{adult}}} \right) \quad (6)$$

其中, 相关暴露参数参考 2013 年生态环境部《中国人群暴露参数手册》<sup>[33]</sup>, 如表 1.

表 1 经呼吸途径进入人体的暴露参数

Table 1 Parameters of exposure that enter the human body through the respiratory route

参数 Parameters	意义 Meanings	单位 Units	儿童 Children	成年女性 Adult female	成年男性 Adult male
C	重金属元素的浓度	$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	—	—	—
InhR	呼吸速率	$\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	7.6	14.5	18
EF	暴露频率	$\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$	180	180	180
ED	持续暴露时间	a	6	24	24
BW	平均体重	kg	15	56.8	65
AT	非致癌物质平均暴露时间	d	ED×365	ED×365	ED×365
AT	致癌物质平均暴露时间	d	70×365	70×365	70×365

#### 1.4.4 健康风险评估

健康风险评估指标有两类: 一类为非致癌风险, 包括某种单一重金属元素暴露的非致癌风险(HQ, 其值大小与风险成正比)<sup>[34]</sup>、多种重金属元素暴露的非致癌风险(HI, 为多种重金属元素的非致癌风险之和); 另一类为致癌风险, 包括某种单一重金属元素暴露的终生致癌风险(LCR, 表示发生癌症的概率, 是致癌元素的终生日均暴露剂量与致癌斜率因子 SF 的乘积)<sup>[35]</sup>、多种重金属元素的致癌风险(ILCR, 为多种重金属元素的致癌风险之和).

$$\text{HQ} = \frac{\text{ADD}}{\text{RfD}} \quad (7)$$

$$\text{HI} = \sum_{i=1}^n \text{HQ}_i = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\text{ADD}_i}{\text{RfD}_i} \right) \quad (8)$$

$$\text{ICR} = \text{LADD} \times \text{SF} \quad (9)$$

$$\text{ILCR} = \sum_{i=1}^n \text{LCR}_i = \sum_{i=1}^n (\text{LADD}_i \times \text{SF}_i) \quad (10)$$

其中, RfD 为非致癌重金属元素单位体重人体在单位时间通过呼吸途径进入人体的不会引起不良反应的污染物的最大量, 即参考剂量,  $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ; 当 HQ 或 HI > 1 时, 表示存在非致癌风险, 需要进行污染物治理<sup>[36]</sup>; SF 为人体暴露于一定剂量的某种重金属下产生致癌效应的最大概率, 即经呼吸暴露的致癌斜率系数,  $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$ , ILCR 指终生致癌风险, 表示发生癌症的概率. 当 ICR 或 ILCR >  $10^{-4}$  时, 表示存在较高致癌风险, 需要对污染物进行治理; 当 ICR 或 ILCR 在  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  时, 存在一定的致癌风险; 当 ICR 或 ILCR <  $10^{-6}$  时, 无明显致癌风险<sup>[37]</sup>. 参数值见表 2<sup>[38-40]</sup>.

表 2 通过呼吸途径进入人体的元素的反应参数

Table 2 Reaction parameters of elements that enter the human body through the respiratory pathway

元素 Element	风险 Risk	参考剂量/ $(\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})$ RfD	经呼吸暴露的致癌斜率系数/ $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$ SF
V		$7.0 \times 10^{-6}$	
Mn		$1.4 \times 10^{-5}$	
Cu	非致癌	$4.6 \times 10^{-4}$	
Sb		$4.0 \times 10^{-4}$	
Ba		$2.0 \times 10^{-1}$	
Pb		$4.3 \times 10^{-4}$	
Cr		$2.9 \times 10^{-5}$	56.0
Co		$5.7 \times 10^{-6}$	9.8
Ni	致癌	$2.0 \times 10^{-2}$	1.2
As		$3.0 \times 10^{-4}$	20.7
Cd		$1 \times 10^{-4}$	6.3

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 颗粒物浓度小时变化特征

根据中国春节的传统习俗, 烟花爆竹燃放的集中时间为农历除夕和初一(即 2020 年 1 月 24 日和 2020 年 1 月 25 日). 将监测期间包含两次升高过程的时间段(除夕 16:00—初一 10:00)定义为烟花爆竹燃放期, 前一天同一时段定义为非烟花爆竹燃放期. 图 1 为 2020 年宝鸡市燃放期和非燃放期颗粒物质量浓度( $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$ )及气象要素的小时变化情况. 可以看出,  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  变化趋势基本一致, 其在燃放期的变化情况见表 3, 分析发现第一次升高过程与第二次升高过程相比, 涨幅大且增长快. 结合气象要素数据分析可知, 非燃放期和燃放期相对湿度均较高, 分别为 71.3% 和 83.6%; 且气温相差不大(温差在  $2^\circ\text{C}$  左右). 从图 1 可见, 两个时期边界层高度降低, 风向多变且风速较低(平均风速在  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  以下), 大气扩散条件不利. 除夕夜加之烟花爆竹燃放的影响导致大气污染物浓度急剧上升, 出现了第一个高峰, 尽管初一上午边界层有所升高, 扩散条件改善, 但是由于烟花爆竹的集中燃放导致污染物浓度继续升高, 其峰值明显大于除夕夜晚的高峰. 而非燃放期在同样处于边界层降低、高湿静稳的气象条件下, 却呈现出完全不同的变化趋势(图 1), 可以推测烟花爆竹燃放是该时段空气质量变差的主要原因. 烟花爆竹燃放期  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度均值为  $168.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 是非燃放期的( $125.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )1.3 倍, 其他城市也表现为燃放期  $\text{PM}_{2.5}$  浓度值大于非燃放期, 如西安市<sup>[9,41]</sup>、厦门市<sup>[13]</sup>、北京市<sup>[42]</sup> 等, 说明烟花爆竹燃放会导致  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的升高. 燃放期  $\text{PM}_{10}$  质量浓度均值( $164.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )是非燃放期( $137.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )的 1.2 倍, 说明在本研究期间烟花爆竹燃放对  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度影响更为显著.

### 2.2 各离子、元素组分浓度变化特征

本研究选取  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、Pb、Se、Hg、Al、Si、As、Ca、K、Co、Mo、Br、Te、Ga、Cr、Cd、Cu、Fe、Mn、Ti、Sb、Sn、V、Ba 来进行研究. 将研究期间各组分的异常值及数据量不足 50% 的组分(Ag、Sc、Cs、Pd、Zn 和 Tl)进行了剔除. 图 2 显示了在所研究时段内非烟花爆竹燃放期和燃放期各组分浓度均值, 其中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  平均质量浓度最高, 分别为  $22.6$ 、 $14.5$ 、 $12.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $28.9$ 、 $28.7$ 、 $18.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 而明显升高(增长倍数 > 1)的组分为  $\text{Mg}^{2+}$ 、Ba、K 和  $\text{K}^+$ , 增长倍数分别为 7.6、

7.4、2.0 和 1.1, 从非燃放期的  $71.1$ 、 $16.7$ 、 $980.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $1.26 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 升高为  $609.0$ 、 $140.7$ 、 $2907.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $2.61 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 其次是  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cu}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  增长倍数接近于 1,  $\text{Cu}$  燃放期和非燃放期质量浓度分别为  $58.8$ 、 $33.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 增长倍数为 0.7, 其他元素变化幅度较小. 这是由于通常将  $\text{Mg}$  作为可燃剂和着色剂,  $\text{Ba}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Cu}$  作为着色剂加入烟花爆竹中; 而  $\text{SO}_4^{2-}$  则是黑火药中的硫磺燃烧生成物; 其余有一定程度上升的其他组分, 推测可能来自于烟花爆竹生产的其他工业材料, 如再生纸、砂石等. 其中燃放期地壳元素  $\text{Si}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Ti}$  浓度分别为  $297.2$ 、 $20.5$ 、 $142.9$  和  $9.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 较非燃放期分别下降 14.9%、90.0%、20.5% 和 45.8%, 表明在此次烟花爆竹燃放期受地壳来源的扬尘影响小于非燃放期. 而受人为因素影响较大的元素  $\text{Pb}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Sn}$ , 分别从非燃放期的  $61.8$ 、 $16.4$ 、 $13.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  降至燃放期的  $57.3$ 、 $11.7$ 、 $9.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 可能是因为燃放期受疫情管控影响, 人为源排放显著减少, 而非燃放期处于疫情管控初期, 仍受部分人为活动的影响.

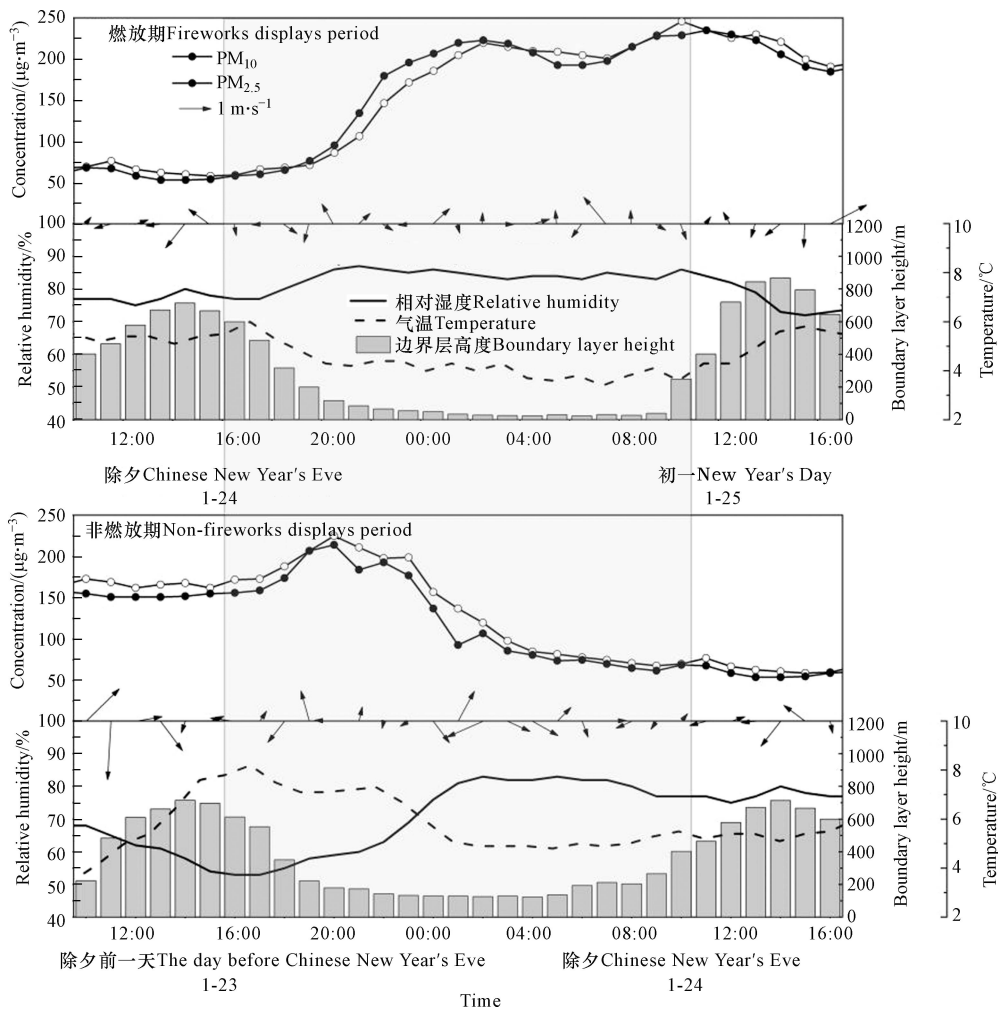


图 1 燃放期和非燃放期颗粒物质量浓度及气象要素时间序列图

Fig.1 Time series plot of particulate matter mass concentrations and meteorological elements during fireworks displays period and non-fireworks period

表 3 2020 年燃放期两次升高过程颗粒物浓度的变化情况

Table 3 Changes in the concentration of particulate matter during the two-time increase in fireworks displays period in 2020

		开始时间 Start time	开始浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ Start concentration	结束时间 End time	结束浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ End concentration	增幅/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ Increase	增加速率/ $(\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1})$ Increase rate
第一次 明显升高	$\text{PM}_{10}$	除夕 16:00	60	初一 02:00	220	160	16.0
	$\text{PM}_{2.5}$	除夕 16:00	59	初一 02:00	223	164	16.4
第二次 明显升高	$\text{PM}_{10}$	初一 06:00	205	初一 10:00	247	41	10.3
	$\text{PM}_{2.5}$	初一 06:00	193	初一 10:00	229	36	9.0

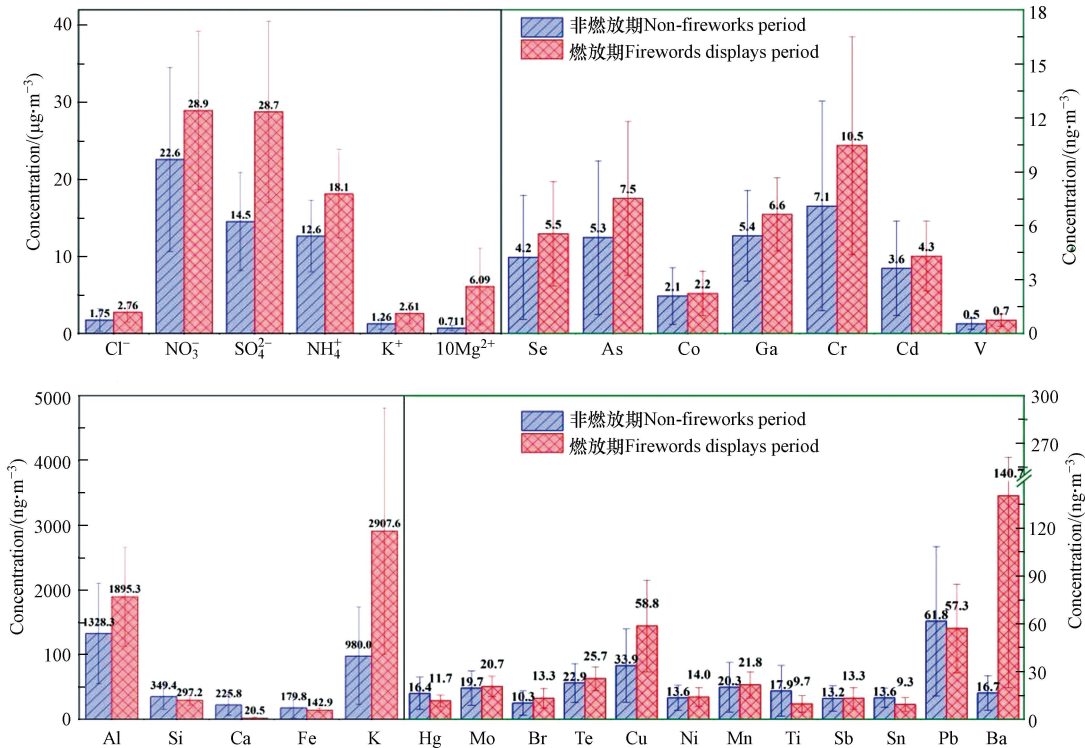


图 2 烟花爆竹燃放期与非燃放期各化学组分的浓度

Fig.2 The concentration of chemical components during the fireworks displays period and non-fireworks period

2.3 烟花爆竹各组分相关性分析

烟花爆竹的药剂由多种成分混合组成, 主要成分是黑火药, 包含硝酸钾、硫磺、木炭<sup>[43]</sup>. 根据不同成分在烟花爆竹中的作用, 可将其分为五类, 分类结果及主要化学组成见表 4.

表 4 烟花爆竹各种成分类别的相关组分

Table 4 The relevant components of various composition categories of fireworks

烟花爆竹成分类别 Fireworks ingredient category	作用 Function	相关物质 Related substances	相关组分 Related components
可燃剂	为燃烧、爆炸提供所需的热量, 同时还可以产生光或烟雾	易燃金属粉、硫化锑、木炭、硫磺、硅铁等无机物和淀粉、乳糖、纤维素等有机化合物 <sup>[44]</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Al、Si、Ca、Fe、Ti、Sb
氧化剂	为燃烧提供所需的氧, 可燃剂会在氧化剂的作用下, 更容易且剧烈的燃烧	一类是硝酸盐、高氯酸盐、过氧化物、氧化物等含氧物质, 如KNO <sub>3</sub> 、NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 、KClO <sub>4</sub> 、NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 、BaO <sub>2</sub> 、PbO、KMnO <sub>4</sub> 、MnO <sub>2</sub> 等; 另一类是不含氧的物质, 如CCl <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> 等 <sup>[45]</sup>	Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、K、Pb、Mn、Ba
着色剂	在燃烧、爆炸所产生的高温激发下化合物中的金属离子可以辐射出不同波长的可见光, 使火焰着色	红光剂、绿光剂、黄光剂、蓝光剂一般分别以锶盐、钡盐、钠盐、铜化合物为主要原料; 钾盐是紫色着色物; 镁和铝则可以释放大量的白光 <sup>[46]</sup>	Mg <sup>2+</sup> 、Al、K、K <sup>+</sup> 、Cu、Ba
粘合剂	将各成分彼此粘合, 保证烟火药本身有一定的黏度, 使烟花爆竹成型, 从而得到所需要的燃烧或爆炸效果	常用的粘合剂有天然树脂(例如虫胶、松香等)和合成树脂(例如酚醛树脂等)、糯米粉、面粉、糊精以及油类等有机物	—
产生其他特种效果的物质	根据要求和需要进行添加, 如发出啸叫声、产生烟雾、提高火焰颜色的纯度等; 钝感剂和稳定剂的加入在一定程度上削弱了燃烧的剧烈程度, 降低烟火药的敏感度, 从而延迟烟火药燃烧速度; 还有防潮剂和防腐剂等	啸声剂(也称为笛声剂), 通常指可燃物对苯二甲酸氢钾或者邻苯二甲酸氢钾, 还可加入硝酸钾得到类似的啸声; 烟雾剂常用的物质有萘、蒽、六氢乙烷、硅藻土等, 砷化合物为禁用药物, 但是烟雾剂除外; 含氯的有机物可以提高火焰颜色的纯度	Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、K <sup>+</sup> 、K、As

通过对获得的所有组分进行 Pearson 相关性分析, 得到结果如图 3 所示, 左下和右上分别为本研究期间非燃放期和燃放期各组分的相关性。

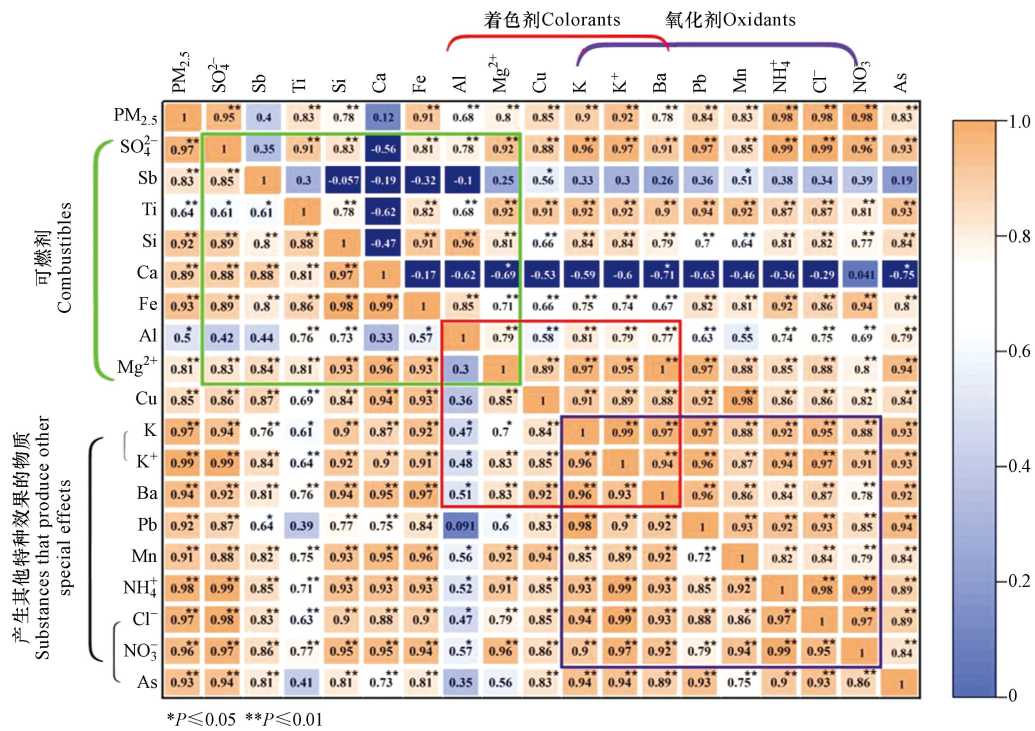


图 3 非燃放期(左下)与燃放期(右上)各组分相关性

Fig.3 Correlation between components during the non-fireworks period (lower left) and the fireworks displays period (upper right)

可燃剂(即通常所说的燃料)是烟花爆竹的最重要成分. 在本研究期间, 燃放期只有元素 Ca、Sb 与 PM<sub>2.5</sub> 的相关性与非燃放期相比明显下降, 从非燃放期的 0.89、0.83(均  $P \leq 0.01$ )下降至 0.12、0.40(均  $P > 0.05$ ). 而地壳元素 Ti、Si、Ca、Fe、Al 之间的相关性中只有 Al 与 Si、Fe 在非燃放期相关系数由 0.73( $P \leq 0.01$ )、0.57( $P \leq 0.05$ )迅速上升为燃放期的 0.96、0.85(均  $P \leq 0.01$ ), 达到高度相关, 而其余各元素之间相关性均下降. 由前面的论述可知, 燃放期 Si、Fe、Ca 浓度下降, 说明 Al 浓度的升高及 Al 与其他组分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>)相关性的增强可以排除扬尘的影响, 可能为烟花爆竹中加入铝粉及铝合金粉作为可燃剂所致. 燃放期元素 Sb 与其余可燃剂组分的相关系数显著下降, 相关性均较低( $R < 0.40$ ,  $P > 0.05$ ), 表明宝鸡燃放的烟花爆竹中很少加入 Sb 相关化合物作为可燃剂, Sb 存在其他来源.

当烟花爆竹点燃后, 氧化剂为燃烧提供所需的氧. 燃放期 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 PM<sub>2.5</sub> 的相关性较非燃放期持平或上升, K<sup>+</sup>、Pb、K、Mn、Ba 与 PM<sub>2.5</sub> 的相关性较非燃放期下降, 说明 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>是主要污染物, 且三种离子之间高度相关( $R > 0.95$ ,  $P \leq 0.01$ ), 有着相同的形成过程和相同的变化趋势, 具有同源性. 因 K<sup>+</sup>被认为是烟花爆竹燃放的标识性元素, 研究发现, 非燃放期 K<sup>+</sup>与 Pb、K、Ba 的相关系数由 0.90、0.96、0.93(均  $P \leq 0.01$ )上升为燃放期的 0.96、0.99、0.97(均  $P \leq 0.01$ ), 存在强线性相关, 说明他们有共同的来源, 且主要来源于烟花爆竹的集中燃放. 而 Mn 与各组分在燃放期的相关性发生下降, 因为 Mn 除了可以作为氧化剂相关组分, 还来源于土壤二次扬尘, 这与前面分析结果一致, 说明燃放期受扬尘的影响下降.

着色剂是使火焰着色的物质. 镁和铝相关化合物既充当了可燃剂也可以作为着色剂. 燃放期, 着色剂相关组分中只有 Al 与 PM<sub>2.5</sub> 的相关性( $R = 0.68$ ,  $P \leq 0.01$ )较非燃放期( $R = 0.50$ ,  $P \leq 0.05$ )上升, 表明燃放期 Al 对 PM<sub>2.5</sub> 浓度的贡献更大. 但是 Al 与其他着色剂的相关性整体弱于 Al 与其他可燃剂组分的相关性, 说明 Al 有关物质可能主要在烟花爆竹中充当可燃剂的作用; 而 Mg<sup>2+</sup>与其他着色剂的相关性整体强于它与其他可燃剂组分的相关性, 说明 Mg 有关物质主要充当着色剂的作用. 而 K、K<sup>+</sup>、Cu、Ba 四者的相关系数范围为 0.88—0.99( $P \leq 0.01$ ), 达到了高度相关, 具有同源性可以用来指示烟花爆竹的燃放, 这与 Kong 等<sup>[47]</sup>的研究结果一致.



粘合剂等有机物在剧烈氧化还原反应下,反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 除此之外,有时会根据要求和需要添加能产生其他某种特种效果的物质. 从图 3 可以看出,在显著性水平 0.01 前提下,燃放期  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  与  $\text{PM}_{2.5}$  的相关性较非燃放期上升,  $\text{K}^+$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{K}$  与  $\text{PM}_{2.5}$  的相关性较非燃放期下降,说明燃放期  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  对  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的贡献更大. 而  $\text{As}$  与其他几种相关组分的相关性低于  $\text{K}^+$ 、 $\text{K}$  与其他组分的相关性,可能是因为  $\text{As}$  属于禁用药物,只可用于烟雾类烟花爆竹,与其他组分存在不同的来源.

综上,部分组分燃放期的相关性明显升高,如  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ba}$  等,这是因为烟花爆竹中通常加入铝粉及铝合金粉作为可燃剂,  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ba}$  相关物质作为着色剂所致. 但是部分组分相关性却降低,如  $\text{Sb}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{As}$  等,这是由于不同种类的烟花爆竹对成分有不同要求,如  $\text{As}$  化合物在礼花弹中是禁用药物,但是却可以用在烟雾类产品中.

#### 2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 酸碱性及水溶性离子氧化率

由图 4 可知,在所研究时段内阴阳离子相关性高达 0.99,非燃放期和燃放期阴阳离子平衡的斜率分别为 1.29 和 1.14,说明阴离子当量与阳离子当量的比值大于 1,颗粒物呈偏酸性,且燃放期  $\text{PM}_{2.5}$  的酸性减小,这与相关研究结果一致,在秋冬季随着污染加重,  $\text{PM}_{2.5}$  的酸性减小<sup>[21]</sup>. 燃放期  $\text{SOR}$ 、 $\text{NOR}$  分别为 0.74 和 0.53,而非燃放期分别为 0.51、0.34,与非燃放期相比转化率有明显的升高,且二次无机颗粒物在  $\text{PM}_{2.5}$  中的占比由非燃放期的 39.7% 上升至燃放期的 45.0%,说明烟花爆竹的燃放会促进  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  转化,相较于非燃放期酸性离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  含量更为丰富.

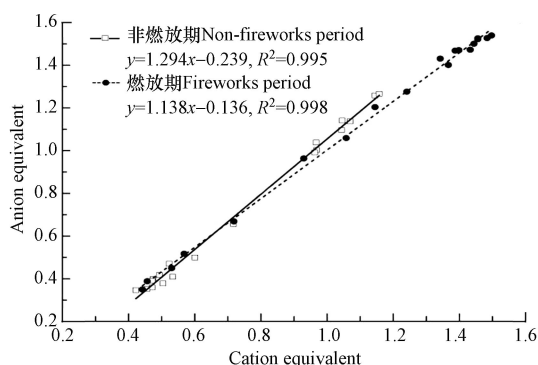


图 4 燃放期和非燃放期水溶性阴阳离子平衡分析

Fig.4 Water-soluble anion balance analysis during and non-fireworks displays periods

#### 2.5 二次无机颗粒物存在形式

二次无机颗粒物为颗粒物中主要的水溶性离子,有多种存在形式,可以以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等形式存在.  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量比在一定程度上能够反映两种离子的结合方式. 当  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  比值小于等于 0.19 时,主要以  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  的形式存在;当比值大于等于 0.38 时,主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的形式存在<sup>[48]</sup>. 从表 5 可知,采样期间燃放期和非燃放期  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  比值均高于 0.38,由前面分析可知  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的相关性较好,说明宝鸡市春节采样期间二次无机颗粒物主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  形式存在,这与宝鸡市秋季污染时段主要的存在形式一致<sup>[49]</sup>.

表 5 烟花爆竹燃放期与非燃放期各相关参数

Table 5 The relevant parameters of the fireworks displays period and the non-fireworks period

	非燃放期 Non-fireworks period	燃放期 Fireworks displays period
$\text{PM}_{2.5}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	125.4	168.6
$\text{SO}_2/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	9.16	6.89
$\text{NO}_2/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	31.89	18.32
$\text{SNA}/\text{PM}_{2.5}$	39.7%	45.0%
$\text{SOR}$	0.51	0.74
$\text{NOR}$	0.34	0.53
$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	0.87	0.63

注: SNA为硫酸盐、硝酸盐、铵盐浓度之和. Note: SNA is the sum of sulfate, nitrate, and ammonium concentrations.

## 2.6 重金属呼吸暴露健康风险

根据 US EPA 推荐的健康风险评估模型, 估算研究时段内宝鸡市烟花爆竹燃放期儿童、成年女性、成年男性经呼吸暴露途径的重金属暴露剂量、非致癌风险和致癌风险, 研究中的 Cr 浓度为总 Cr 浓度, 但 US EPA 将其中的 Cr(III) 列为非致癌物、Cr(VI) 列为致癌物, 而 Cr(III) 与 Cr(VI) 之比是 6:1, 所以本研究 Cr(VI) 的浓度取总 Cr 浓度的七分之一<sup>[50]</sup>. Ni 有多种化合物如 NiO、NiS、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiSO<sub>4</sub> 等, NiS 是其中致癌性最强的一种, 按照测量值的 50% 进行估算<sup>[51]</sup>. 结果如表 6 和表 7 所示.

表 6 经呼吸暴露途径的重金属暴露剂量及非致癌风险

Table 6 Heavy metal exposure doses through respiratory exposure and non-carcinogenic risk

元素 Elements	参考剂量/(mg·(kg·d) <sup>-1</sup> ) RfD	日均暴露剂量ADD/(mg·(kg·d) <sup>-1</sup> )			非致癌风险HQ		
		儿童 Children	成年女性 Adult female	成年男性 Adult male	儿童 Children	成年女性 Adult female	成年男性 Adult male
Pb	4.30×10 <sup>-4</sup>	1.43×10 <sup>-5</sup>	7.21×10 <sup>-6</sup>	7.83×10 <sup>-6</sup>	3.33×10 <sup>-2</sup>	1.68×10 <sup>-2</sup>	1.82×10 <sup>-2</sup>
As	3.01×10 <sup>-4</sup>	1.88×10 <sup>-6</sup>	9.46×10 <sup>-7</sup>	1.03×10 <sup>-6</sup>	6.24×10 <sup>-3</sup>	3.14×10 <sup>-3</sup>	3.41×10 <sup>-3</sup>
Co	5.70×10 <sup>-6</sup>	5.57×10 <sup>-7</sup>	2.81×10 <sup>-7</sup>	3.04×10 <sup>-7</sup>	9.77×10 <sup>-2</sup>	4.92×10 <sup>-2</sup>	5.34×10 <sup>-2</sup>
Cr	2.90×10 <sup>-5</sup>	3.73×10 <sup>-7</sup>	1.88×10 <sup>-7</sup>	2.04×10 <sup>-7</sup>	1.29×10 <sup>-2</sup>	6.48×10 <sup>-3</sup>	7.03×10 <sup>-3</sup>
Cd	1.00×10 <sup>-4</sup>	1.08×10 <sup>-6</sup>	5.42×10 <sup>-7</sup>	5.88×10 <sup>-7</sup>	1.08×10 <sup>-2</sup>	5.42×10 <sup>-3</sup>	5.88×10 <sup>-3</sup>
Cu	4.56×10 <sup>-4</sup>	1.47×10 <sup>-5</sup>	7.40×10 <sup>-6</sup>	8.03×10 <sup>-6</sup>	3.22×10 <sup>-2</sup>	1.62×10 <sup>-2</sup>	1.76×10 <sup>-2</sup>
Ni	2.00×10 <sup>-2</sup>	3.51×10 <sup>-6</sup>	1.77×10 <sup>-6</sup>	1.92×10 <sup>-6</sup>	1.75×10 <sup>-4</sup>	8.84×10 <sup>-5</sup>	9.59×10 <sup>-5</sup>
Mn	1.40×10 <sup>-5</sup>	5.44×10 <sup>-6</sup>	2.74×10 <sup>-6</sup>	2.97×10 <sup>-6</sup>	3.89×10 <sup>-1</sup>	1.96×10 <sup>-1</sup>	2.12×10 <sup>-1</sup>
Sb	4.00×10 <sup>-4</sup>	3.33×10 <sup>-6</sup>	1.68×10 <sup>-6</sup>	1.82×10 <sup>-6</sup>	8.33×10 <sup>-3</sup>	4.20×10 <sup>-3</sup>	4.55×10 <sup>-3</sup>
V	7.00×10 <sup>-6</sup>	1.85×10 <sup>-7</sup>	9.34×10 <sup>-8</sup>	1.01×10 <sup>-7</sup>	2.65×10 <sup>-2</sup>	1.33×10 <sup>-2</sup>	1.45×10 <sup>-2</sup>
Ba	2.00×10 <sup>-1</sup>	3.51×10 <sup>-5</sup>	1.77×10 <sup>-5</sup>	1.92×10 <sup>-5</sup>	1.76×10 <sup>-4</sup>	8.85×10 <sup>-5</sup>	9.61×10 <sup>-5</sup>
综合					6.17×10 <sup>-1</sup>	3.11×10 <sup>-1</sup>	3.37×10 <sup>-1</sup>

表 7 经呼吸暴露途径的重金属终生暴露剂量及致癌风险

Table 7 Lifetime exposure doses of heavy metals through respiratory exposure pathways and carcinogenic risks

元素 Elements	致癌斜率系数/ ((kg·d)·mg <sup>-1</sup> ) SF	终生日均暴露剂量LADD/(mg·(kg·d) <sup>-1</sup> )			终生致癌风险ICR		
		儿童 Children	成年女性 Adult female	成年男性 Adult male	儿童 Children	成年女性 Adult female	成年男性 Adult male
As	20.7	1.61×10 <sup>-7</sup>	4.85×10 <sup>-7</sup>	5.13×10 <sup>-7</sup>	3.33×10 <sup>-6</sup>	1.00×10 <sup>-5</sup>	1.06×10 <sup>-5</sup>
Co	9.8	4.77×10 <sup>-8</sup>	1.44×10 <sup>-7</sup>	1.52×10 <sup>-7</sup>	4.68×10 <sup>-7</sup>	1.41×10 <sup>-6</sup>	1.49×10 <sup>-6</sup>
Cr	56	3.20×10 <sup>-8</sup>	9.64×10 <sup>-8</sup>	1.02×10 <sup>-7</sup>	1.79×10 <sup>-6</sup>	5.40×10 <sup>-6</sup>	5.71×10 <sup>-6</sup>
Cd	6.3	9.22×10 <sup>-8</sup>	2.78×10 <sup>-7</sup>	2.94×10 <sup>-7</sup>	5.81×10 <sup>-7</sup>	1.75×10 <sup>-6</sup>	1.85×10 <sup>-6</sup>
Ni	1.19	3.01×10 <sup>-7</sup>	9.07×10 <sup>-7</sup>	9.59×10 <sup>-7</sup>	1.79×10 <sup>-7</sup>	5.40×10 <sup>-7</sup>	5.70×10 <sup>-7</sup>
综合					6.35×10 <sup>-6</sup>	1.91×10 <sup>-5</sup>	2.02×10 <sup>-5</sup>

烟花爆竹燃放期, 宝鸡市 PM<sub>2.5</sub> 中重金属非致癌风险均呈现出儿童>成年男性>成年女性的趋势, 儿童的非致癌风险分别是成年男性和成年女性的 1.83、1.98 倍, 成年男性的非致癌风险是成年女性的 1.08 倍. 对于所有的人群而言, 重金属非致癌风险的顺序一致: Mn > Co > Pb > Cu > V > Cr > Cd > Sb > As > Ba > Ni, 且单一重金属元素暴露的非致癌风险和多种重金属元素暴露的非致癌风险均小于 1, 说明重金属非致癌风险小, 可以忽略.

烟花爆竹燃放期, 宝鸡市 PM<sub>2.5</sub> 中重金属致癌风险呈现出与非致癌风险完全不同的趋势: 成年男性>成年女性>儿童, 成年男性的致癌风险分别是成年女性和儿童的 1.06、3.19 倍. 对于所有的人群而言, 重金属致癌风险按照 As > Cr > Cd > Co > Ni 逐渐减小. Cd、Co 对儿童、Ni 对所有人群的致癌风险 <10<sup>-6</sup>, 不具备致癌风险; As、Co、Cr 和 Cd 对成年人的致癌风险及 As 和 Cr 对儿童的致癌风险均在 10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup> 之间, 可能存在一定的致癌风险; 多种重金属元素暴露的致癌风险在 10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup> 之间, 说明存在一定的致癌风险.

### 3 结论(Conclusion)

(1)通过对研究期间宝鸡市颗粒物浓度时间变化序列的研究,发现烟花爆竹会加重空气污染程度,使 $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ 浓度明显升高,分别是非燃放期的1.2倍和1.3倍。大多数离子和元素浓度都随之增长。

(2)相关性分析表明,燃放期 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、Al、K、Ba等组分之间的相关性明显升高,但Ca、As、Sb等组分的相关性却降低,呈弱正相关或负相关,说明烟花爆竹会根据不同的需求加入不同的组分。烟花爆竹燃放期与非燃放期阴阳离子当量比值均小于1,颗粒物呈酸性;烟花爆竹的燃放会促进 $SO_2$ 、 $NO_2$ 向 $SO_4^{2-}$ 和 $NO_3^-$ 转化,SOR和NOR由非燃放期0.51和0.34增长为燃放期的0.74和0.53,燃放期酸性离子 $SO_4^{2-}$ 和 $NO_3^-$ 含量更为丰富。

(3)烟花爆竹燃放期,宝鸡市 $PM_{2.5}$ 中经呼吸途径暴露的重金属非致癌风险均呈现出儿童>成年男性>成年女性;且风险值均小于1,说明重金属非致癌风险小。重金属致癌风险按照As>Cr>Cd>Co>Ni逐渐减小,呈现成年男性>成年女性>儿童,其中Cd、Co对儿童,Ni对所有人均不具备致癌风险;As、Co、Cr和Cd对成年人,As和Cr对儿童存在一定的致癌风险。

(4)为防止燃放烟花爆竹带来的环境污染和对身体带来的危害,建议在春节、婚宴等节日使用烟花爆竹的替代品,如电子鞭炮等。

#### 参考文献 (References)

- [1] SINGH A, PANT P, POPE FD. Air quality during and after festivals: Aerosol concentrations, composition and health effects [J]. *Atmospheric Research*, 2019, 227: 220-232.
- [2] PANG N N, GAO J, ZHAO P S, et al. The impact of fireworks control on air quality in four Northern Chinese Cities during the Spring Festival [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 244: 117958.
- [3] 胡荣章,刘红年,张美根,等.南京地区大气灰霾的数值模拟 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29(4): 808-814.  
HU R Z, LIU H N, ZHANG M G, et al. Simulation of brownish haze in urban areas of Nanjing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(4): 808-814(in Chinese).
- [4] JI D S, CUI Y, LI L, et al. Characterization and source identification of fine particulate matter in urban Beijing during the 2015 Spring Festival [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 430-440.
- [5] YAO L, WANG D F, FU Q Y, et al. The effects of firework regulation on air quality and public health during the Chinese Spring Festival from 2013 to 2017 in a Chinese megacity [J]. *Environment International*, 2019, 126: 96-106.
- [6] 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  $PM_{2.5}$  in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 146-152.
- [7] CAO X Y, ZHANG X L, TONG D Q, et al. Review on physicochemical properties of pollutants released from fireworks: Environmental and health effects and prevention [J]. *Environmental Reviews*, 2018, 26(2): 133-155.
- [8] ZENG X, XU X J, ZHENG X B, et al. Heavy metals in  $PM_{2.5}$  and in blood, and children's respiratory symptoms and asthma from an e-waste recycling area [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 346-353.
- [9] WU C, WANG G H, WANG J Y, et al. Chemical characteristics of haze particles in Xi'an during Chinese Spring Festival: Impact of fireworks burning [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 179-187.
- [10] CHEN Y, HO K F, HO S S H, et al. Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from commercial restaurants in Hong Kong [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(12): 1402-1409.
- [11] POPE C A 3rd, BURNETT R T, THUN M J, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution [J]. *JAMA*, 2002, 287(9): 1132-1141.
- [12] HUANG H, YING J, XU X Y, et al. *In vitro* bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610/611: 546-554.
- [13] WANG S S, YU R L, SHEN H Z, et al. Chemical characteristics, sources, and formation mechanisms of  $PM_{2.5}$  before and during the Spring Festival in a coastal city in Southeast China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 442-452.
- [14] LIU X T, ZHAI Y B, ZHU Y, et al. Mass concentration and health risk assessment of heavy metals in size-segregated airborne particulate matter in Changsha [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 517: 215-221.
- [15] 张章,刘保献,安欣欣,等.北京市传统春节假期空气质量特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 102-113.  
ZHANG Z, LIU B X, AN X X, et al. A study on the air quality in Beijing during the Spring Festival [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(1): 102-113(in Chinese).

- [16] 真气网. 国内城市排序 [EB/OL]. [2022-12-24]. <https://www.zq12369.com/environment.php?year=2019&tab=rank&order=DESC&nowtype=Complexindex&type=YEAR#rank>.
- [17] 徐衡, 董卫民. 浅析燃放烟花爆竹对宝鸡市区颗粒物浓度的影响 [J]. *价值工程*, 2015, 34(29): 185-187.  
XU H, DONG W M. Influence on the particulate matter concentration in Baoji downtown caused by setting off fireworks [J]. *Value Engineering*, 2015, 34(29): 185-187(in Chinese).
- [18] 张婷, 曹军骥, 刘随心. 宝鸡市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子组分污染特征及来源分析 [J]. *地球环境学报*, 2017, 8(1): 46-54.  
ZHANG T, CAO J J, LIU S X. Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Baoji [J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, 8(1): 46-54(in Chinese).
- [19] 杨雪玲, 邢莉, 王颖, 等. 宝鸡市冬季一次持续性重污染过程特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2020, 33(10): 2256-2264.  
YANG X L, XING L, WANG Y, et al. Characteristics and mechanism of a heavy haze episode in Baoji City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(10): 2256-2264(in Chinese).
- [20] 朱筱娟, 徐衡, 罗汉翔. 2017年宝鸡市区环境空气质量状况分析 [J]. *低碳世界*, 2018, 3(3): 11-12.  
ZHU X J, XU H, LUO H X. Analysis of ambient air quality in Baoji City in 2017 [J]. *Low Carbon World*, 2018, 3(3): 11-12(in Chinese).
- [21] 周变红, 冯熊, 王锦, 等. 宝鸡市城郊冬季水溶性离子在不同等级污染天的特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2021, 40(9): 2796-2808.  
ZHOU B H, FENG Q, WANG J, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in Baoji urban and suburban areas on different levels of polluted days [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(9): 2796-2808(in Chinese).
- [22] 韩洁, 徐迎春, 庞翻, 等. 近4年早春宝鸡市区气象条件对空气污染的影响 [J]. *陕西气象*, 2020(1): 20-25.  
HAN J, XU Y C, PANG F, et al. Influence of meteorological conditions on air pollution in early spring in Baoji City in latest 4 years [J]. *Journal of Shaanxi Meteorology*, 2020(1): 20-25(in Chinese).
- [23] TIAN M, WANG H B, YANG C, et al. Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 224-234.
- [24] CHANG S Y, LEE C T, CHOU C K, et al. The continuous field measurements of soluble aerosol compositions at the Taipei Aerosol Supersite, Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(9): 1936-1949.
- [25] 尹婷, 胡世祥, 姜雪娇, 等. 基于X射线荧光分析原理的大气重金属在线分析仪的维护与质控 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33(5): 75-81.  
YIN T, HU S X, JIANG X J, et al. Maintenance and quality control on the atmospheric heavy metal analyzer based on X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(5): 75-81(in Chinese).
- [26] XU L L, CHEN X Q, CHEN J S, et al. Seasonal variations and chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> aerosol in the urban area of Fuzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 104/105: 264-272.
- [27] YANG Y J, ZHOU R, YU Y, et al. Size-resolved aerosol water-soluble ions at a regional background station of Beijing, Tianjin, and Hebei, North China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55: 146-156.
- [28] YANG L M, WANG S B, DUAN S G, et al. Characteristics and formation mechanisms of secondary inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> during winter in a central city of China: Based on a high time resolution data [J]. *Atmospheric Research*, 2020, 233: 104696.
- [29] DE MIGUEL E, IRIBARREN I, CHACÓN E, et al. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(3): 505-513.
- [30] 唐大镜, 常会云, 张莹, 等. 2017—2019年石家庄市PM<sub>2.5</sub>中重金属污染及健康风险评价 [J]. *现代预防医学*, 2021, 48(7): 1177-1180,1197.  
TANG D J, CHANG H Y, ZHANG Y, et al. Pollution characteristics and health risk evaluation of heavy metal particles in PM<sub>2.5</sub> in Shijiazhuang, 2017—2019 [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2021, 48(7): 1177-1180,1197(in Chinese).
- [31] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: volume II. Environmental evaluation manual. Interim final[R]. Washington, DC. : Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [32] 王珊珊. 厦门市大气PM<sub>2.5</sub>分布特征、来源解析及风险评价[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.  
WANG S S. Distribution characteristic, source and risk assessment of atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Xiamen[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020(in Chinese).
- [33] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.  
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population (Adults Volume)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [34] 王巍. 兰州市室内空气重金属污染水平与健康风险评价 [J]. *环境生态学*, 2022, 4(Sup1): 76-82.  
WANG W. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from indoor air in Lanzhou City [J]. *Environmental Ecology*, 2022, 4(Sup1): 76-82(in Chinese).
- [35] USEPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites[R]. Washington, DC. : Office of Emergency

- and Remedial Response, 2001.
- [36] SHAH M H, SHAHEEN N. Seasonal behaviours in elemental composition of atmospheric aerosols collected in Islamabad, Pakistan [J]. *Atmospheric Research*, 2010, 95(2/3): 210-223.
- [37] 坑斌, 郭新彪, 孙利文. 2017年北京市怀柔区大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及健康风险评估 [J]. *环境卫生学杂志*, 2019, 9(2): 148-152.
- KENG B, GUO X B, SUN L W. Heavy metal pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Huairou district of Beijing in 2017 [J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2019, 9(2): 148-152(in Chinese).
- [38] 刘思序, 刘宝林, 吕林阳, 等. 长春市秋冬季大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及健康风险评估 [J]. *长春师范大学学报*, 2022, 41(2): 196-200.
- LIU S X, LIU B L, LÜ L Y, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM<sub>2.5</sub> during autumn and winter seasons in Changchun [J]. *Journal of Changchun Normal University*, 2022, 41(2): 196-200(in Chinese).
- [39] 王伟, 孔少飞, 刘海彪, 等. 南京市春节前后大气PM<sub>2.5</sub>中重金属来源及健康风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(7): 2186-2195.
- WANG W, KONG S F, LIU H B, et al. Sources and risk assessment of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> around 2014 Spring Festival in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(7): 2186-2195(in Chinese).
- [40] 朱焱涛. 西安市北郊大气细颗粒物重金属特征及健康风险评估研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
- ZHU Y T. Heavy metal characteristics and health risk assessment of fine particulate matter in the northern suburb of Xi'an City[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021(in Chinese).
- [41] 徐红梅, 张婷, 刘随心. 春节期间燃放烟花对西安市PM<sub>2.5</sub>的影响 [J]. *地球环境学报*, 2012, 3(5): 1037-1042.
- XU H M, ZHANG T, LIU S X. Impact of burning fireworks during Spring Festival to PM<sub>2.5</sub> of Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 3(5): 1037-1042(in Chinese).
- [42] LAI Y H, BRIMBLECOMBE P. Changes in air pollution and attitude to fireworks in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 231: 117549.
- [43] 胡清华, 陈晓张, 张福旺, 等. 烟花爆竹燃放对福州大气PM<sub>2.5</sub>成分的影响 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(Sup2): 223-231.
- HU Q H, CHEN X Q, ZHANG F W, et al. Effects of fireworks on the composition of PM<sub>2.5</sub> in Fuzhou [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(Sup2): 223-231(in Chinese).
- [44] 谢瑞加, 侯红霞, 陈永山. 烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)成分图谱 [J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1484-1492.
- XIE R J, HOU H X, CHEN Y S. Analysis of the composition of atmospheric fine particles(PM<sub>2.5</sub>) produced by burning fireworks [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1484-1492(in Chinese).
- [45] 韩林洁, 黄俊, 韩新宇, 等. 昆明市典型干季大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征与来源研究 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 44(2): 99-110.
- HAN L J, HUANG J, HAN X Y, et al. Characteristics and sources of heavy metals in atmospheric PM<sub>2.5</sub> research during the dry season in Kunming [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)*, 2019, 44(2): 99-110(in Chinese).
- [46] 邹强, 姚玉刚, 丁铭, 等. 春节烟花爆竹燃放期间苏州市区PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2014, 26(2): 26-29,62.
- ZOU Q, YAO Y G, DING M, et al. Characteristics of water-soluble ions bounded in PM<sub>2.5</sub> during spring festival in Suzhou City [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2014, 26(2): 26-29,62(in Chinese).
- [47] KONG S F, LI L, LI X X, et al. The impacts of firework burning at the Chinese Spring Festival on air quality: Insights of tracers, source evolution and aging processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(4): 2167-2184.
- [48] 张维, 李金娟, 张燕美, 等. 遵义PM<sub>2.5</sub>中二次水溶性无机离子分布特征与来源 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(5): 109-114.
- ZHANG W, LI J J, ZHANG Y M, et al. Distribution characteristics and sources of secondary water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Zunyi City [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(5): 109-114(in Chinese).
- [49] 周变红, 冯瞧, 王锦, 等. 宝鸡市秋季清洁和污染时段水溶性离子污染特征及来源解析 [J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1673-1683.
- ZHOU B H, FENG Q, WANG J, et al. Characteristics and sources of water-soluble ion pollution during cleaning and pollution periods in Baoji City in autumn [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1673-1683(in Chinese).
- [50] BROWN R J C, ASWEGEN S V, WEBB W R, et al. UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water soluble chromium, in PM<sub>10</sub> [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 99: 385-391.
- [51] 肖思晗, 蔡美君, 李香, 等. 厦门港大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2022, 43(7): 3404-3415.
- XIAO S H, CAI M J, LI X, et al. Characterization and health risk assessment of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in Xiamen Port [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(7): 3404-3415(in Chinese).