

南京市 PM_{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险

李慧明¹, 钱新^{2*}, 冷湘梓², 戴前英²

(1. 南京师范大学环境学院, 江苏 南京 210023; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 监测分析了南京市浦口区典型工业区(2016年12月—2017年10月)PM_{2.5}中金属元素的浓度, 分析了季节差异及来源, 评价了健康风险。结果表明, PM_{2.5}年均值为61.24 μg/m³, 全年有33.33%的天数超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)的日均限值。绝大多数金属元素的平均值为: 冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季。As的全年平均值为(2.01 ± 1.09) ng/m³, 较为接近我国环境标准限值。PM_{2.5}中金属元素主要来自工业排放、自然过程、金属冶炼及交通活动, Cr、Ni、As、Cd、Cu、Zn和Pb的富集性较高。健康风险评价结果显示, Mn的非致癌风险最高, 所有金属对儿童和成人的总非致癌风险值为0.0884, 低于安全阈值1; Cr(VI)的致癌风险最高, 所有金属对儿童和成人的总致癌风险分别为6.23 × 10⁻⁷和2.49 × 10⁻⁶, 均在可接受水平内。

关键词: 细颗粒物; 金属元素; 污染特征; 健康风险; 南京

中图分类号: X513; X820.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-6732(2021)01-0007-07

Pollution Characteristics and Health Risks of Metal Elements in PM_{2.5} from Nanjing

LI Hui-ming¹, QIAN Xin^{2*}, LENG Xiang-zi², DAI Qian-ying²

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210023, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: The concentrations of metal elements in PM_{2.5} in Pukou District, a typical industrial zone of Nanjing were monitored and analyzed from December 2016 to October 2017. The seasonal differences and sources of metal elements were analyzed, and their health risks were evaluated. The results showed that the average annual concentration of PM_{2.5} was 61.24 μg/m³, and 33.33% of the days in the whole year exceeded the daily average limit of national ambient air quality standard (GB 3095—2012). The average concentrations of most metal elements decreased as: winter > spring > autumn > summer. The annual average value of As (2.01 ± 1.09) ng/m³ was close to the limit value of China's environmental standards. Metal elements in PM_{2.5} mainly came from industrial emissions, natural processes, metal smelting and transportation activities. The enrichment degrees of Cr, Ni, As, Cd, Cu, Zn and Pb were relatively high. Results of health risk assessment showed that the non-carcinogenic risk of Mn was the highest. The total non-carcinogenic risk value of children and adults was 0.0884, which was lower than the safety threshold of 1. The carcinogenic risk of Cr(VI) was the highest. The total carcinogenic risks of children and adults were 6.23 × 10⁻⁷ and 2.49 × 10⁻⁶, respectively, which were both within the acceptable level.

Key words: PM_{2.5}; Metal elements; Pollution characteristics; Health risk; Nanjing

大气颗粒物是影响我国城市空气质量的重要污染物。细颗粒物(PM_{2.5})是指粒径 ≤ 2.5 μm 的大气颗粒物, 可直接通过鼻黏膜和肺泡中的毛细血管

进入人体^[1]。重金属是PM_{2.5}的重要化学组分, 可通过呼吸作用随颗粒物进入人体, 沉积在肺泡区危害人体健康^[2-3]。环境健康风险评价是以风险度

收稿日期: 2020-10-09; 修订日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41771533)

作者简介: 李慧明(1983—), 女, 副教授, 博士, 从事环境污染过程及风险评价研究。

* 通讯作者: 钱新 E-mail: xqian@nju.edu.cn

作为评价指标,定量描述污染物对人体产生健康危害的风险^[4]。研究 PM_{2.5} 中重金属的污染特征,并评价其健康影响具有重要现实意义。

近年来,长三角地区 PM_{2.5} 污染较为严重,而大气颗粒物重金属监测因分析工作量较大,尚未开展系统的监测和分析工作。大部分现有研究仅针对某一时期大气颗粒物中重金属的污染情况进行研究,连续开展一年时间的 PM_{2.5} 采样并分析其中重金属时间变化趋势的报道还较少。工业活动是城市大气重金属的重要来源之一,现以长三角典型城市——南京市为例,以其典型工业区浦口区为研究区域,对 PM_{2.5} 中金属元素的季节差异、来源和健康风险进行研究,为我国城市大气重金属污染防控提供参考。

1 研究方法

1.1 采样时间、点位和频次

采样时间为 2016 年 12 月 3 日—2017 年 10 月 30 日。采样点位设在南京市浦口区南京信息工程大学大气观测场内。该采样点位于长江以北的浦口区,周边分布着钢铁、石化、电力、水泥和焦化等工业企业,空气质量受工业活动影响较大。采样频次为每周采样 2—3 次,每次采样 16 h,共获得 PM_{2.5} 样品 93 个。

1.2 采样仪器

采样仪器为大流量颗粒物采样器(TE-6070 型,美国 TISCH 公司),平均流量 1.13 m³/min。采样器大气入口高度距地面 1.5 m。采样介质为高纯石英滤膜(QM-Whatman, 20.3 cm × 25.4 cm),采样前后滤膜均在恒温恒湿(25 °C,湿度 50%)条件下平衡 24 h,然后称重以确定 PM_{2.5} 的质量。

1.3 金属元素分析

取滤膜的 1/8 用于金属元素分析。将滤膜剪碎,使用硝酸、盐酸和氢氟酸体系,在电热板上于 90 °C 下进行消解。消解后溶液中大部分元素如砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)和钛(Ti),使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Elan 9000, Perkin Elmer SCIEX)测定,检出限为 0.01 μg/L;溶液中含量较高的元素如铝(Al)、铁(Fe)和锌(Zn),使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 5300, Perkin Elmer SCIEX)测定,检出限为 0.001 mg/L。

1.4 质量控制

实验过程中取同等批次同等面积的空白滤膜,按样品处理方法,制备成空白溶液并检测元素值,实验结果为扣除空白值后的数据。经分析,空白膜中 Al、As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 的质量浓度为:(258.44 ± 39.48)、(2.29 ± 0.35)、(0.22 ± 0.03)、(0.12 ± 0.02)、(6.74 ± 0.92)、(3.04 ± 0.51)、(115.04 ± 21.92)、(5.99 ± 1.21)、(4.29 ± 0.82)、(12.27 ± 1.02)、(8.47 ± 2.07)和(19.59 ± 1.05) ng/m³。选择标准物质城市颗粒物 SRM 1648a 用于整个消解过程,确保质量控制,结果显示,元素的加标回收率为 90% ~ 107%,所测元素的加标回收率皆在 10% 以内,均符合质控要求。

1.5 金属元素的富集因子

金属的富集因子(Ef)用于评价不同环境介质中金属的富集性^[5],其计算公式如下:

$$Ef = (C_n/C_{ref})_{sample} / (B_n/B_{ref})_{baseline} \quad (1)$$

式中:(C_n/C_{ref})_{sample}——某一金属元素与参考元素在样品中的浓度比值;(B_n/B_{ref})_{baseline}——该重金属元素与参考元素在环境背景中的浓度比值。

每种重金属元素的背景值参考 Taylor 等^[6]于 1995 年所列举大陆地壳中各元素的参考浓度。参考元素的选取一般考虑在环境背景中比较稳定的元素,本研究选择 Ti 作为背景元素^[7]。当 Ef < 1 时,认为该元素主要来自自然过程和背景土壤;当 Ef > 1 时,认为该元素的积累受到人为活动的影响。Ef 越大,说明人为活动的影响越大,其中 1 ~ 10 为轻度富集,10 ~ 100 为中度富集, > 100 为重度富集。

1.6 健康风险评价方法

目前环境中污染物的健康风险评价常用方法为美国环保局(U. S. EPA)推荐的健康风险评价“四步法”,包括:危害识别、暴露评估、剂量-效应关系和风险表征。相关暴露参数和重金属的毒性参数可参考 U. S. EPA 相关手册等^[8-9]。计算 PM_{2.5} 中重金属通过呼吸途径对儿童和成人产生的致癌风险和非致癌风险,首先要进行暴露评价,暴露剂量确定后,判断重金属的致癌性和非致癌性,再计算其健康风险,计算公式如下:

$$EC = (C \times \frac{ET \times EF \times ED}{ATn}) \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中:EC——暴露浓度,μg/m³;C——PM_{2.5} 中重金属的质量浓度,使用重金属的全年平均值,

ng/m³; ET——暴露时间,参考《中国暴露参数手册》中江苏省人群的室外活动时间,取值为 2.83 h/d^[10]; EF——暴露频率,250 d/a; ED——暴露周期,儿童取 6 a,成年人取 24 a; ATn——平均暴露时间,对于致癌风险,ATn = 76.63 a × 365 d/a × 24 h/d,其中 76.63 a 为江苏省人群平均期望寿命^[10],对于非致癌风险,ATn = ED × 365 d × 24 h/d。

$$\text{非致癌风险 (HQ)} = \text{EC}/(\text{RfC} \times 1000) \quad (3)$$

$$\text{致癌风险 (CR)} = \text{IUR} \times \text{EC} \quad (4)$$

式中: RfC——呼吸参考浓度,mg/m³; IUR——单位呼吸风险,(μg/m³)⁻¹。均可通过 U. S. EPA 健康风险评估重金属的毒性参数资料获取^[10]。

致癌总风险和非致癌总风险等于每种重金属分别计算风险值后求和。对于非致癌风险而言, HQ 值以 1 为参考值, HQ 值高于 1 时,表明可能会产生非致癌风险且数值越大,风险越高; HQ 值低于 1 时,可认为基本不存在非致癌风险。对于致癌风险而言, CR 的可接受水平为 10⁻⁶ ~ 10⁻⁴, 当 CR 值高于 10⁻⁴ 时,表明研究区域的居民存在较高的致癌风险,且 CR 值越高,致癌风险越大。

由于环境样品中的无机 Cr 主要以 Cr(Ⅲ)和

Cr(Ⅵ)两种形态存在,其中 Cr(Ⅵ)具有强致癌性,实验测定的是 Cr 总量而非 Cr(Ⅵ)的浓度, U. S. EPA 手册中 Cr 的毒性参数是以 Cr(Ⅵ)为基准。Taner 等^[11]的研究指出空气中 Cr(Ⅵ)与 Cr(Ⅲ)的比值为 1/6,因此本研究以 Cr 总量的 1/7 来计算健康风险。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 的质量浓度

南京市浦口区采样点 PM_{2.5} 的质量浓度趋势见图 1。PM_{2.5} 的年均值为 61.24 μg/m³, 日均最高值为 123.75 μg/m³, 全年有 33.33% 的天数超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)的日均限值 75 μg/m³, 全年有 87.10% 的天数超过世界卫生组织(WHO)建议的日均参考值 25 μg/m³。

从季节差异上看,冬季 PM_{2.5} 平均值最高(均值: 87.58 μg/m³; 范围: 39.84 ~ 122.29 μg/m³), 其次为春季(均值: 77.77 μg/m³; 范围: 35.15 ~ 123.75 μg/m³), 夏季(均值: 37.50 μg/m³; 范围: 6.78 ~ 81.92 μg/m³) 和秋季(均值: 43.66 μg/m³; 范围: 17.15 ~ 82.80 μg/m³) 平均值最低。

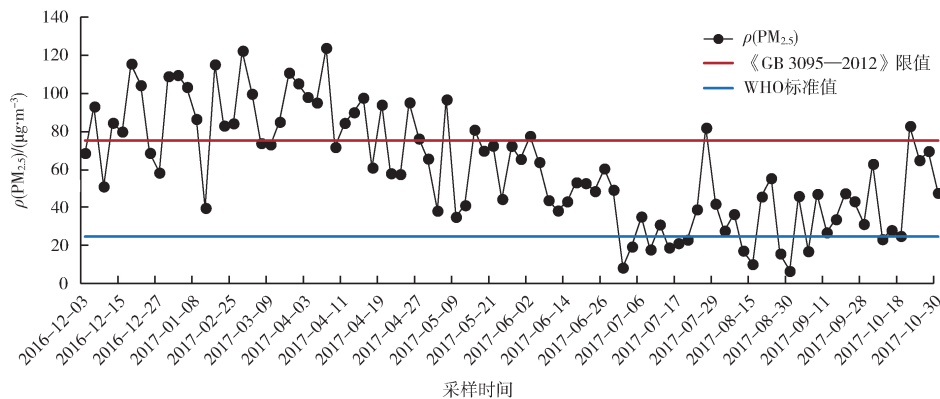


图 1 PM_{2.5} 质量浓度的时间趋势

2.2 不同季节 PM_{2.5} 中重金属浓度

使用 ICP-OES 和 ICP-MS 分析了南京市浦口区采样点 4 个季节 PM_{2.5} 样品中 12 种重金属的质量浓度,结果见表 1。不同重金属平均值依次为: Al > Fe > Zn > Cu > Ti > Pb > Mn > Cr > Ni > As > Cd > Co。Al、Fe 和 Zn 在南京市 PM_{2.5} 中浓度较高, Cd 和 Co 在 PM_{2.5} 中浓度较低,这与南京的其他报道一致^[12-13]。与我国其他城市 PM_{2.5} 中重金属污染的研究相比(表 2)^[14-21], Al、Cr 和 Ni 的浓度较高,其他

重金属如: As、Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Pb、Ti、Zn 的浓度处于中等水平。根据 2019 年的报道^[22],我国南方城市大气颗粒物重金属 Pb、Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 As 的平均值分别为: 240.3、10.9、55.6、57.2、18.1、420.3 和 33.6 ng/m³, 而本研究 PM_{2.5} 中 Pb、Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 As 的全年平均值分别为: 23.54、0.97、6.72、50.92、4.96、98.97、2.01 ng/m³,除了 Cu 与南方城市大气颗粒物重金属的平均水平较为接近外,其他金属浓度均远低于平均水平。

表 1 不同季节 PM_{2.5} 中金属元素质量浓度

金属	冬季	春季	夏季	秋季	全年
Al	1 223.36 ± 461.03	1 169.29 ± 438.36	851.46 ± 307.86	1 024.22 ± 456.42	1 055.69 ± 430.91
As	2.64 ± 1.09	2.55 ± 1.18	1.35 ± 0.69	1.52 ± 0.49	2.01 ± 1.09
Cd	1.50 ± 1.28	1.11 ± 0.45	0.65 ± 0.38	0.70 ± 0.48	0.97 ± 0.74
Co	0.40 ± 0.11	0.43 ± 0.20	0.33 ± 0.16	0.97 ± 0.25	0.49 ± 0.30
Cr	5.50 ± 0.72	6.27 ± 1.44	5.23 ± 1.57	11.61 ± 3.42	6.72 ± 2.94
Cu	56.25 ± 19.34	53.93 ± 19.95	44.20 ± 15.21	51.45 ± 11.19	50.92 ± 17.55
Fe	559.64 ± 230.61	489.10 ± 166.89	394.31 ± 153.56	384.38 ± 165.86	455.18 ± 186.60
Mn	25.17 ± 9.75	24.65 ± 8.85	15.86 ± 6.72	16.71 ± 5.83	20.84 ± 9.09
Ni	5.93 ± 0.63	5.54 ± 0.66	3.81 ± 0.54	4.88 ± 1.59	4.96 ± 1.19
Pb	41.13 ± 16.90	28.11 ± 12.90	12.16 ± 6.01	15.82 ± 5.41	23.54 ± 15.48
Ti	43.11 ± 13.40	42.09 ± 13.18	23.08 ± 10.57	28.54 ± 11.32	34.03 ± 14.94
Zn	124.64 ± 34.02	106.92 ± 39.37	79.24 ± 22.15	90.96 ± 20.90	98.97 ± 34.73

表 2 我国不同城市 PM_{2.5} 中金属元素质量浓度比较^①

金属	江苏南京 (本研究)	山东 枣庄 ^[14]	北京 ^[15]	贵州 贵阳 ^[16]	上海 ^[17]	浙江 杭州 ^[18]	河北 保定 ^[19]	西藏 贡嘎 ^[20]	福建 厦门 ^[21]
Al	1 298	466	378	—	480	—	—	758.25	280
As	6.2	10.4	4.02	6.7	3.3	5.26	—	1.22	—
Cd	1.6	8.6	—	0.75	0.71	—	6.3	0.29	10.2
Co	0.4	—	—	0.15	0.4	—	—	0.44	—
Cr	32.1	7.16	1.79	5.5	7.8	3.61	19.8	22.74	7.5
Cu	28	58.6	7.37	8.5	12	9.69	138.3	7.23	26
Fe	690.5	—	596	—	799	304.84	—	379.79	250
Mn	38	49.4	27.9	14	37	22.68	—	9.06	29.4
Ni	42.4	7.28	0.76	3.2	6	2.58	—	97.75	5.37
Pb	38.4	53	10.4	19	37	27.85	159.3	44.39	72.3
Ti	38.9	—	27.7	—	46	—	—	—	18.5
Zn	220.5	226	79	30	78	96.38	468.4	441.65	220
年份	2016—2017	2019	2018—2019	2017—2018	2017	2018	2016—2017	2016	2015

① “—”为文献中未测试的元素。

从季节分布上来看,绝大部分金属包括:Al、As、Cd、Cu、Mn、Ni、Pb、Ti 和 Zn 的平均浓度均为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季。冬季大气颗粒物及金属元素的平均浓度均较高,这可能与冬季北方城市燃煤取暖产生的污染物输送,以及大气低空容易出现“逆温层”,空气的水平、垂直方向交换流通能力变弱,导致大气颗粒物在低空积累较多有关^[22]。而夏季大气颗粒物及金属元素的低浓度与降雨较多、温度较高、空气对流较为活跃,且地表植被茂盛、土壤源相对减弱有关^[23]。

《GB 3095—2012》中 As、Cd 和 Pb 的参考限值分别为 6、5 和 500 ng/m³。WHO 规定空气中 As、Cd、Mn、Ni 和 Pb 的限值分别为 6、6、5、150、25 和

500 ng/m³^[24-25]。将南京市浦口区全年 PM_{2.5} 中重金属含量与相关环境空气质量标准限值进行比较,结果显示,As、Cd、Mn、Ni 和 Pb 在采样期间均未超标,但 As 的全年平均值(2.01 ± 1.09) ng/m³ 较为接近标准限值。

PM_{2.5} 中 As 的质量浓度见图 2, As 的最高值为 5.20 ng/m³, 接近标准限值。标准里规定的重金属浓度限值是针对粗大气颗粒物,而本研究分析的重金属浓度是针对 PM_{2.5}, 即粒径 ≤ 2.5 μm 的颗粒物,因此虽然对照标准金属元素浓度未超标,但细颗粒物中金属元素的污染状况及其健康效应仍值得进一步研究。

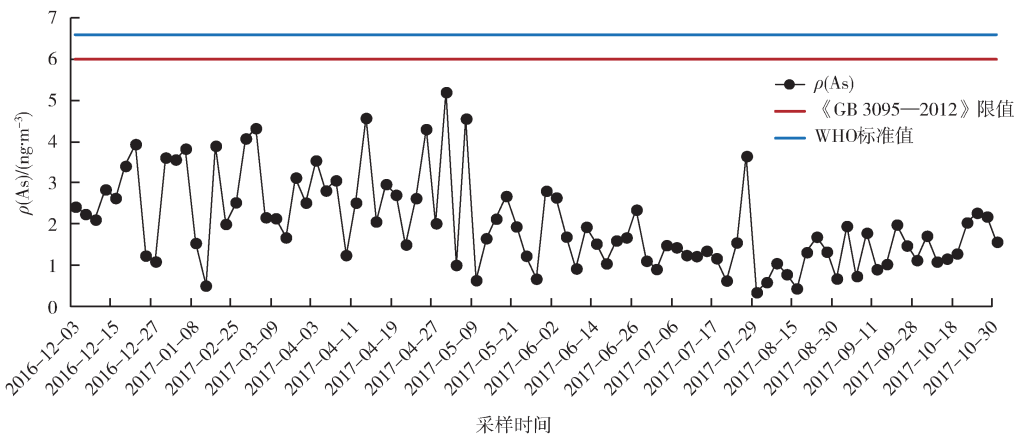


图 2 PM_{2.5} 中 As 质量浓度的时间趋势

2.3 金属元素的来源

为比较和判断不同采样点和不同季节金属元素的富集情况和主要来源,计算 PM_{2.5} 中金属元素的富集因子,结果显示,不同元素的富集因子差异较大,全年 Ef 平均值的大小排序为: Cd > Cu > Zn > As > Pb > Ni > Cr > Co > Mn > Fe > Al。其中,元素 Al、Co、Fe 和 Mn 的 Ef 在 1 ~ 10,表明这些元素轻度富集,自然来源如:土壤扬尘、岩石风化等因素占主导^[26];元素 Cr 和 Ni 的 Ef 在 10 ~ 100,为中度富集;As、Cd、Cu 和 Zn 的 Ef 在 100 ~ 1 000,为重度富集。Pb 的 Ef 在冬季、春季为 100 ~ 1 000,为重度富集,而在夏季、秋季为 10 ~ 100,为中度富集。从季节分布上看,不同元素之间也存在一些差异,大部分元素在夏、秋的富集因子明显高于冬、春,这可能与这两个季节 PM_{2.5} 浓度较低有关。

南京市浦口区采样点的主成分分析结果见表 3。共提取出 3 个主成分,累计方差贡献率为 71.266%。主成分 1 包括 Al、As、Cd、Fe、Mn、Ni、Pb、Ti 和 Zn,方差贡献率为 50.166%,结合富集因子的计算结果,主要来自工业排放及自然过程的混合源^[25,27]。主成分 2 包括 Cr 和 Co,方差贡献率为 14.990%,主要来自金属冶炼^[28-29]。主成分 3 包括 Cu,方差贡献率为 6.111%,主要来自机动车尾气及轮胎摩擦^[26,30]。

2.4 PM_{2.5} 中重金属的健康风险

使用 U. S. EPA 的风险评价模型评价 PM_{2.5} 中重金属通过呼吸暴露对成人和儿童的健康风险。对 As、Cd、Co、Cr(VI)、Mn 和 Ni 共 5 种金属的非致癌风险进行计算,在计算致癌风险时,考虑 As、Cd、Co、Cr(VI)、Ni 和 Pb 共 5 种金属。健康风险值、暴

表 3 PM_{2.5} 中金属元素的主成分分析 (n = 93)

金属	主成分		
	1	2	3
Al	0.770	0.166	-0.089
As	0.838	-0.146	-0.096
Cd	0.722	-0.125	0.382
Co	0.294	0.865	-0.142
Cr	0.123	0.922	0.102
Cu	0.607	0.131	0.627
Fe	0.702	-0.158	0.000
Mn	0.797	-0.06	-0.198
Ni	0.774	0.172	-0.178
Pb	0.817	-0.182	0.147
Ti	0.823	-0.115	-0.256
Zn	0.799	-0.119	-0.116
特征根	6.02	1.799	0.733
方差贡献率/%	50.166	14.990	6.111
累计方差贡献率/%	50.166	65.156	71.266

露浓度、非致癌金属的参考剂量 (RfC) 及致癌金属的吸入单元风险 (IUR) 计算结果见表 4。

对于非致癌风险,Mn 和 Ni 的暴露浓度值较高,Co 和 Cr(VI) 的暴露浓度值较低。Mn 的 HQ 值最高(0.037),Ni 次之(0.028 7),Cr(VI) 的 HQ 值最低(0.000 776),儿童和成人的总非致癌风险值为 0.088 4,未超过安全水平 1。对于致癌风险,Pb 和 Ni 的暴露浓度较高,Co 的暴露浓度最低。Cr(VI) 的致癌风险最高,Ni 的致癌风险最低。儿童的总致癌风险为 6.23×10^{-7} ,成人的总致癌风险为 2.49×10^{-6} ,均在可接受水平内。

尽管本研究采用的模型已被广泛应用于评价大气颗粒物中重金属的健康风险^[31],但结果仍存在一定不确定性。如:在计算健康风险时,由于参

表 4 PM_{2.5} 中重金属的健康风险

金属	C/ (ng · m ⁻³)	IUR/ (μg · m ⁻³) ⁻¹	RfC/ (mg · m ⁻³)	EC/(μg · m ⁻³)		HQ		CR		
				儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	
非致癌	As	2.01		1.50 × 10 ⁻⁵	1.63 × 10 ⁻⁴	1.63 × 10 ⁻⁴	1.09 × 10 ⁻²	1.09 × 10 ⁻²		
	Cd	0.97		1.00 × 10 ⁻⁵	7.86 × 10 ⁻⁵	7.86 × 10 ⁻⁵	7.86 × 10 ⁻³	7.86 × 10 ⁻³		
	Co	0.49		6.00 × 10 ⁻⁶	3.93 × 10 ⁻⁵	3.93 × 10 ⁻⁵	6.54 × 10 ⁻³	6.54 × 10 ⁻³		
	Cr (VI)	0.96		1.00 × 10 ⁻⁴	7.76 × 10 ⁻⁵	7.76 × 10 ⁻⁵	7.76 × 10 ⁻⁴	7.76 × 10 ⁻⁴		
	Mn	20.84		5.00 × 10 ⁻⁵	1.68 × 10 ⁻³	1.68 × 10 ⁻³	3.37 × 10 ⁻²	3.37 × 10 ⁻²		
	Ni	4.96		1.40 × 10 ⁻⁵	4.01 × 10 ⁻⁴	4.01 × 10 ⁻⁴	2.87 × 10 ⁻²	2.87 × 10 ⁻²		
	风险和						8.84 × 10 ⁻²	8.84 × 10 ⁻²		
致癌	As	2.01	4.30 × 10 ⁻³		1.28 × 10 ⁻⁵	5.10 × 10 ⁻⁵			5.48 × 10 ⁻⁸	2.19 × 10 ⁻⁷
	Cd	0.97	1.80 × 10 ⁻³		6.16 × 10 ⁻⁶	2.46 × 10 ⁻⁵			1.11 × 10 ⁻⁸	4.43 × 10 ⁻⁸
	Co	0.49	9.00 × 10 ⁻³		3.07 × 10 ⁻⁶	1.23 × 10 ⁻⁵			2.77 × 10 ⁻⁸	1.11 × 10 ⁻⁷
	Cr (VI)	0.96	8.40 × 10 ⁻²		6.07 × 10 ⁻⁶	2.43 × 10 ⁻⁵			5.10 × 10 ⁻⁷	2.04 × 10 ⁻⁶
	Ni	4.96	2.40 × 10 ⁻⁴		3.14 × 10 ⁻⁵	1.26 × 10 ⁻⁴			7.54 × 10 ⁻⁹	3.02 × 10 ⁻⁸
	Pb	23.54	8.00 × 10 ⁻⁵		1.49 × 10 ⁻⁴	5.96 × 10 ⁻⁴			1.19 × 10 ⁻⁸	4.77 × 10 ⁻⁸
	风险和								6.23 × 10 ⁻⁷	2.49 × 10 ⁻⁶

考资料限制,未考虑和计算其他有毒重金属的健康风险;在暴露途径上,也只考虑了主要暴露途径——呼吸作用,而未考虑皮肤接触或口食摄入等途径;对于暴露环境,仅计算了室外空气中重金属的暴露浓度,未将室内大气重金属暴露考虑在内。从这些角度看,大气重金属对人群的健康风险很可能会高于本研究所计算的健康风险值。本研究采用 PM_{2.5} 中重金属的总量来计算暴露剂量,而未考虑到重金属的生物有效性。此外,还亟须构建符合我国人体特征的健康风险评价模型^[32]。

从评价结果来看,PM_{2.5} 中重金属对人群的健康风险值仍不容忽视。目前大气颗粒物中重金属对人体健康的影响已日益受到关注,一些报道也从生物毒理和流行病学角度研究了大气重金属对人体健康的影响^[33-34],环境健康风险评价的结果应结合多学科方法和结论,才能较全面地认识和了解大气重金属对人体的危害途径、危害特征和机理。

3 结论

(1) 采样点 PM_{2.5} 的年均值为 61.24 μg/m³,全年有 33.33% 的天数超过《GB 3095—2012》的日均限值 75 μg/m³,冬季 PM_{2.5} 平均值最高,其次为春季、夏季和秋季平均值最低。

(2) Al、Fe 和 Zn 在南京 PM_{2.5} 中浓度较高,Cd 和 Co 浓度较低。绝大多数金属元素的平均值排序为:冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季。As、Cd、Mn、Ni 和 Pb 在采样期间均未超过我国或世界卫生组织的标准限值,但 As 浓度较为接近限值。

(3) 主成分分析表明,PM_{2.5} 中金属元素主要来

自工业排放、自然过程、金属冶炼及交通活动。根据富集因子的结果,Al、Co、Fe 和 Mn 为轻度富集;Cr 和 Ni 为中度富集;As、Cd、Cu 和 Zn 为重度富集。Pb 的富集因子在冬季、春季为重度富集,而在夏季、秋季为中度富集。大部分金属元素在夏、秋、冬的富集因子明显高于冬、春。

(4) 根据健康风险评价的结果,Mn 的非致癌风险值最高,Ni 次之,Cr(VI) 的非致癌风险值最低,儿童和成人的总非致癌风险值为 0.088 4,未超过安全水平 1。Cr(VI) 的致癌风险最高,Ni 的致癌风险最低,儿童的总致癌风险为 6.23 × 10⁻⁷,成人的总致癌风险为 2.49 × 10⁻⁶,均在可接受水平内。

[参考文献]

- [1] 白志鹏,王宝庆,王秀艳,等. 空气颗粒物污染与防治[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [2] YE D, KLEIN M, MULHOLLAND J A, et al. Estimating acute cardiovascular effects of ambient PM_{2.5} metals[J]. Environmental Health Perspectives, 2018, 126(2): 1-10.
- [3] DEVLIN R B, SMITH C B, SCHMITT M T, et al. Controlled exposure of humans with metabolic syndrome to concentrated ultrafine ambient particulate matter causes cardiovascular effects[J]. Toxicological Sciences, 2014, 140(1): 61-72.
- [4] LI H M, WANG Q G, SHAO M, et al. Fractionation of airborne particulate-bound elements in haze-fog episode and associated health risks in a megacity of southeast China[J]. Environmental Pollution, 2016, 208: 655-662.
- [5] 陈纯,彭国伟,路新燕,等. 北方某市环境空气颗粒物中重金属污染状况研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 38-42.

- [6] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33 (2): 293–301.
- [7] SCHLEICHER N J, NORRA S, CHAI F H, et al. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing – a contribution to health impact assessments of aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(39): 7248–7265.
- [8] US EPA. Riskassessment guidance for super fund volume i human health evaluation manual (Part A). 1989: EPA/540/1–89/002 [EB/OL]. [2019–03–20]. <http://www.epa.gov/swerrims/riskassessment/ragsa/index.htm>.
- [9] US EPA. Riskassessment guidance for superfund (RAGS), volume i human health evaluation manual (Part F, Supplemental guidance for inhalation risk assessment). 2009: EPA–540–R–070e002, OSWER 9285.7–82 [EB/OL]. [2019–03–20]. <http://www.epa.gov/swerrims/riskassessment/ragsf/index.htm>.
- [10] 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.
- [11] TANER S, PEKEY B, PEKEY H. Fine particulate matter in the indoor air of barbeque restaurants: elemental compositions, sources and health risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 454–455: 79–87.
- [12] 陆喜红, 任兰, 吴丽娟. 南京市大气PM_{2.5}中重金属分布特征及化学形态分析[J]. *环境监控与预警*, 2019, 11(1): 40–44.
- [13] SUN Y Y, HU X, WU J C, et al. Fractionation and health risks of atmospheric particle-bound As and heavy metals in summer and winter[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 487–494.
- [14] 魏青, 陈文怡, 金麟先. 枣庄市大气PM_{2.5}重金属元素健康风险评价及污染来源解析[J]. *中国粉体技术*, 2020, 26(6): 69–78.
- [15] SHUANG Z, TIAN H Z, LUO L N, et al. Temporal variation characteristics and source apportionment of metal elements in PM_{2.5} in urban Beijing during 2018–2019[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115856.
- [16] 郑灿利, 范雪璐, 董娴, 等. 贵阳市秋冬季PM_{2.5}中重金属污染特征、来源解析及健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 1376–1383.
- [17] BREHMER C, NORRIS C, BARKJOHN K K, et al. The impact of household air cleaners on the chemical composition and children’s exposure to PM_{2.5} metal sources in suburban Shanghai [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 190–198.
- [18] 沈建东, 周玉强, 王蕴赓, 等. 杭州西湖景区PM_{2.5}中重金属来源及健康风险评估[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(2): 199–203.
- [19] XIE J J, YUAN C G, XIE J, et al. Speciation and bioaccessibility of heavy metals in PM_{2.5} in Baoding city, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 336–343.
- [20] MENG Y, LI R, ZHAO Y L, et al. Chemical characterization and sources of PM_{2.5} at a high–alpine ecosystem in the South-east Tibetan Plateau, China [J]. *Atmospheric Environment* 2020, 235: 117645.
- [21] 庄马展. 厦门大气PM_{2.5}中元素特征及重金属健康风险评价[J]. *环境化学*, 2016, 35(8): 1723–1732.
- [22] 顾家伟. 我国城市大气颗粒物重金属污染研究进展与趋势[J]. *地球与环境*, 2019, 47(3): 385–396.
- [23] 方风满. 中国大气颗粒物中金属元素环境地球化学行为研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(4): 979–984.
- [24] WORLD HEALTH ORGANIZATION REGIONAL OFFICE FOR EUROPE. Air quality guidelines for Europe [M]. 2nd ed. Copenhagen: World Health Organization, 2000: 125–162.
- [25] DUAN J, TAN J. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 74(2): 93–101.
- [26] LI H M, WANG Q G, YANG M, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} aerosols in a megacity of Southeast China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 181: 288–299.
- [27] WANG Q Q, HUANG X H, ZHANG T et al. Organic tracer-based source analysis of PM_{2.5} organic and elemental carbon: a case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 118: 164–175.
- [28] 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 and Physics*, 2014, 14: 8679–8699.
- [29] MOOIBROEK D, SCHAAP M, WEIJERS E P, et al. Source apportionment and spatial variability of PM_{2.5} using measurements at five sites in the Netherlands[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 4180–4191.
- [30] 张启钧, 吴琳, 方小珍, 等. 天津典型道路环境PM_{2.5}中重金属的粒径分布及健康风险评估[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(10): 1202–1206.
- [31] CAGGIANO R, SABIA S, SPERANZA A. Trace elements and human health risks assessment of finer aerosol atmospheric particles (PM₁) [J]. *Environmental science and pollution research*, 2019, 26(17): 36423–36433.
- [32] 段小丽, 黄楠, 王贝贝, 等. 国内外环境健康风险评估中的暴露参数比较[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(2): 99–103.
- [33] LADEN F, NEASL M, DOCKERY D W, et al. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six US cities[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108(10): 941–947.
- [34] KU T T, ZHANG Y Y, JI X T, et al. PM_{2.5}-bound metal metabolic distribution and coupled lipid abnormality at different developmental windows[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228: 354–362.