

亚青会期间南京大气 PM_{2.5} 中重金属来源及风险

张晓茹^{1,2},孔少飞^{1,2},银燕^{1,2*},李力²,袁亮²,李琦²,陈魁² (1.南京信息工程大学,气象灾害预报预警与评估协同创新中心,江苏南京 210044; 2.南京信息工程大学大气物理学院,中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室,江苏南京 210044)

摘要: 为探究亚青会期间南京奥体中心附近大气 PM_{2.5} 中重金属来源及潜在的健康风险,于 2013 年 8 月 3~28 日对 PM_{2.5} 中重金属元素 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb 和 Pb 进行了观测分析.结果表明:受亚青会污染源调控和气象要素影响,亚青会前、中、后不同时期重金属浓度存在差异,亚青会期间各重金属的浓度均值低于亚青会前期.富集因子分析显示 Cu、Zn、Cd、Sn、Sb 和 Pb 为重度富集元素,污染程度为 Cd>Cu>Zn>Pb>Sb>Sn.聚类分析表明工业排放、燃煤、道路尘和机动车尾气排放是这些重金属的主要来源.亚青会期间,PM_{2.5} 中各重金属通过呼吸途径对运动员造成的非致癌风险均小于 1,5 种致癌重金属的风险指数均低于致癌风险阈值范围.

关键词: PM_{2.5}; 重金属; 富集因子; 聚类分析; 健康风险评估; 亚青会

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)01-0001-11

Sources and risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} during Youth Asian Game period in Nanjing. ZHANG Xiao-ru^{1,2}, KONG Shao-fei^{1,2}, YIN Yan^{1,2*}, LI Li², YUAN Liang², LI Qi², CHEN Kui² (1.Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China). *China Environmental Science*, 2016,36(1): 1~11

Abstract: In order to evaluate the sources and health risks of heavy metals in PM_{2.5} around the Youth Asian Game (YAG) period, thirteen heavy elements including V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb and Pb in PM_{2.5} were analyzed for a site near the Nanjing Olympic Sport Center during 3~28 August, 2013. Results indicated that the concentrations of heavy metals are different among the pre-, during- and after- YAG period, influenced by both the pollution control regulations and meteorological parameters. Their concentrations are higher for the pre-YAG period than those for during-YAG period. Enrichment factor index indicated that Cu, Zn, Cd, Sn, Sb and Pb are highly enriched elements, with their pollution level decreasing as Cd> Cu> Zn> Sb> Sn> Pb. Cluster analysis implied that industrial emission, coal combustion, road dust and vehicle emissions were the major sources of these heavy elements. During the YAG period, the non-carcinogenic risks raised by heavy elements in PM_{2.5} through inhalation pathway are less than 1. The risk indexes of five carcinogenic heavy metals are also lower than the thresholds of cancer risk correspondingly.

Key words: PM_{2.5}; heavy metal; enrichment factor; cluster analysis; health risk assessment; Youth Asian Game

重金属是大气颗粒物的重要组分,具有不可自然降解性和生物富集性,通过呼吸道吸入、消化道摄入和皮肤接触等途径进入人体后,能导致人体机能功能性障碍和不可逆性损伤,对人体健康有极大的危害^[1].有关研究表明^[2-3],Pb 的摄入会很大程度上影响人的神经系统、血液系统和认

知能力,尤其是易感人群(如婴儿和妊娠妇女

收稿日期: 2015-05-28

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(13KJB170010);南京信息工程大学大气物理学院 2014 年度科研启动费资助项目;江苏省环保科研课题(2014050)

* 责任作者, 教授, yinyan@nuist.edu.cn

等);As 中毒会损害人体皮肤;Hg 中毒会使人出现呆傻、眼斜等症状;高浓度的 Cd、Ni 环境会引起呼吸系统疾病;V 和癌症发病率有极大的关系.同时,Fe、Co、Zn、Mn 和 Se 的过多摄入也会引发不良反应.过量摄入 Zn 会引起肠胃不适的症状^[4],过量的 Se 会破坏人体呼吸道^[5].

大气细颗粒物 PM_{2.5} 是我国许多城市大气的首要污染物,由于其比表面积大,在大气中停留时间长,大部分重金属富集在其中^[6-7].近年来,国内外学者开展了大量有关 PM_{2.5} 中重金属的研究,并在重金属的污染水平、分布特征、化学形态、迁移转化和生物有效性等方面积累了较多的研究成果^[7-10].目前,我国环境空气质量标准(GB3095-2012)^[11]也规定了环境空气中 Pb、Cd、Hg、As 和 Cr⁶⁺ 的浓度限值.因此研究 PM_{2.5} 中各重金属的污染特征和来源,评价其对人体健康风险对治理重金属污染和防护人类健康具有重要的意义.

南京是华东地区重要产业和中心城市,大气污染严重^[12-13].第二届亚洲青年运动会(简称亚青会)于 2013 年 8 月 16~24 日在南京举行,为做好赛事期间空气质量保障,南京市政府于 2013 年 8 月制定实施了《2013 年第二届亚青会举办期间环境质量保障临时管控措施》(宁政发[2013]139 号),包括 15 家企业实施不同程度的限产,41 家企业全部或部分停产,并对不符合环保标准的社

会车辆,尤其是黄标车实行限行措施等.这些临时管控措施为研究源排放控制对环境空气质量改善提供了独特的环境条件.对重大赛事期间污染源临时管控措施对空气质量的影响开展了较多的研究,但对于比赛场馆周边大气环境中重金属的来源和对聚集人群的潜在健康风险的研究鲜见报道.

为此本研究于 2013 年 8 月 3~28 日对南京市奥体中心附近大气 PM_{2.5} 中重金属元素 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb 和 Pb(As 和 Sb 为类金属,其性质与重金属性质很类似,故将其列入重金属研究中)进行了采样分析,研究其在亚青会前、中、后不同时期的浓度和来源,并借鉴国外已有的健康风险评估方法对其在亚青会期间的人群健康风险进行评估,以期南京市 PM_{2.5} 重金属污染控制和重大赛事期间聚集人群的健康防护提供相关数据支持和科学依据.

1 实验与方法

1.1 样品采集

采样点(图 1)位于南京市建邺区南京高等职业技术学校(118°46'E,32°03'N),海拔高度为 6m,距离奥体中心约 1.5km,周围高大建筑物较少,东南和西南方向为公路,车流量呈现早晚高峰.

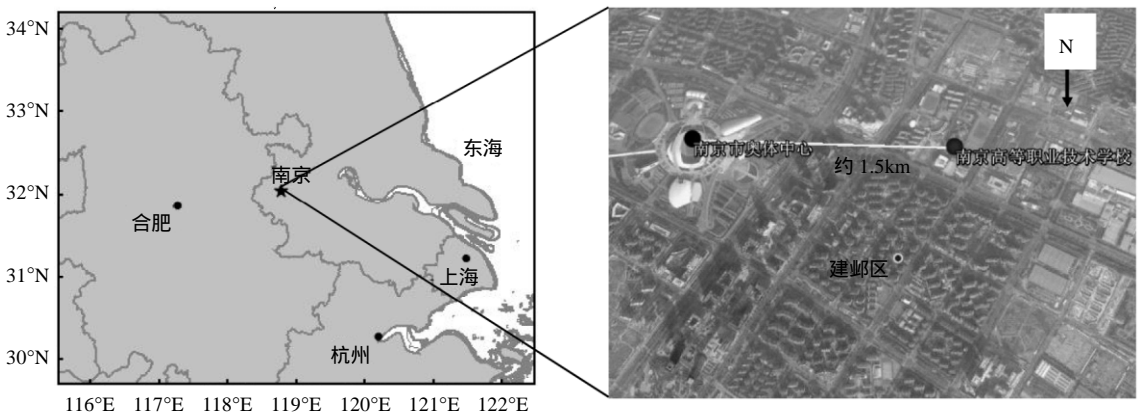


图 1 观测地点示意

Fig.1 Location of the observation site

采样时间为 2013 年 8 月 3~28 日,其中 8 月 16~24 日为亚青会举行时间.采样仪器为天虹 TH-150C 智能中流量采样器,用直径为 90mm 聚丙烯纤维滤膜采集 PM_{2.5} 样品,采样时间为每天早上 08:00,持续 24h.

1.2 ICP-MS 分析

采样前聚丙烯纤维滤膜置于烘箱中,在 80 ℃ 下烘烤 0.5h.样品称量前置置于温度为 25 ℃、相对湿度为 35%的环境中平衡 24h,然后低温保存.

采用 Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Pb 和 Al.样品剪碎放入 100mL 带盖的聚四氟乙烯烧杯中,用移液管加入 5mL 萃取溶液(pH=5.6),用塑料滴管加一滴 HF(pH=5.3),确认萃取溶液体积足以覆盖全部样品,盖好盖,于 220 ℃ 控温电热板上加热回流 2.5h,然后取下盖子蒸干,关掉电热板,利用余温,用 5mL 稀盐酸(pH =5.4)浸取,移入 10mL 塑料比色管中,以纯水稀释至标线并摇匀,待分析.表 1 给出了 ICP-MS 仪器的工作参数.

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

项目	参数	项目	参数
功率(kW)	1.3	重复次数(次)	3
采样深度(mm)	6.9	测量方式	跳峰
载气流量(L/min)	1.15	采样锥类型	Ni 锥
样品提升速度(r/s)	0.1	雾化器类型	高盐雾化器
单个元素积分时间(s)	0.5	冷却水温()	18
雾化室温度()	2	分辨率(μm)	100

1.3 气象参数

气象参数(温度、湿度、风速、风向、降水、气压和能见度)均来自南京市环境监测中心设置在奥体中心的空气自动监测站于采样期间的实时监测数据.

1.4 数据处理方法

1.4.1 富集因子 元素的富集因子^[10]是双重归一化数据处理的结果,可用于研究大气气溶胶粒子中元素的富集程度.判断和评价气溶胶粒子中污染元

素的自然来源和人为来源.富集系数定义为:

$$EF = (C_i / C_n)_{\text{环境}} / (C_i / C_n)_{\text{背景}} \quad (1)$$

式中: C_i 为研究元素*i*的浓度; C_n 为参比元素的浓度;下标“环境”是样品中研究元素与参比元素的比值;“背景”是土壤中相应元素与参比元素的比值.参比元素一般选择地壳中含量丰富、各种颗粒物样品中均含有的元素,经常采用的有 Al、Fe、Ti.本研究中选择 Al 作为参比元素,观测期间 Al 的浓度为(473.02±182.59) ng/m³.“背景”中元素浓度均选取中国土壤背景值^[14].

Sutherland^[15]根据富集因子的大小将重金属富集(污染)程度详细分级(表 2),由此可评价某种污染源的贡献并获得该地区元素的富集程度和污染状况.当某一元素的 EF 值显著大于 10 时该元素在大气中被富集,主要由人为源贡献,如果 EF 值小于 1 说明该元素在大气中没有富集,主要来自地壳.

表 2 富集因子分级

Table 2 Standards for contamination level of enrichment factor

EF	<1	[1,2)	[2,5)	[5,20)	[20,40)	≥40
污染级别	0	1	2	3	4	5
富集程度	无	无-轻微	中度	重度	严重	极重

1.4.2 聚类分析 聚类分析法^[16]是一种多变量统计方法,国内外目前使用最多的聚类分析法为分层聚类法.将研究对象的多个样品各自视为一类,并将几个样品认作同类,计算它们相互间的距离或相似系数,把距离最小或相似最大的样品合并为一类,再计算所得类与其它类的距离或相似系数,并将距离最小或相似最大的样品合并为一类,如此逐步进行类的合并,直至所有的样品归为一类为止,可用树形图直观表达聚类结果.本文采用 SPSS 20 统计软件对数据进行系统聚类分组,在方法上采用平方欧几里得距离测量,每两个样本间用 Average linkage 法连结.

1.4.3 重金属暴露模型与参数 大气细颗粒物 PM_{2.5} 中重金属主要暴露途径为经呼吸暴露^[17].故本研究主要考虑呼吸途径下,PM_{2.5} 中重金属

V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb和Pb在亚青会期间对运动员的潜在健康风险(Sn无参考剂量,本研究不做Sn的健康评价),将经口摄入及皮肤接触产生的健康风险忽略,计算出来的健康风险会比实际偏小.本研究中Mn、Fe、Cu、Zn、Sb、Pb和V属于非致癌物质(有阈化合物),Cr、Co、Ni、As和Cd属于致癌物质(无阈化合物)^[18].非致癌物质通常用日均暴露剂量ADD表示,致癌物质用终身日均暴露剂量LADD表示,单位均为mg/(kg·d).通过呼吸途径摄入重金属的量计算如下^[19-20]:

$$ADD = C \times \frac{InhR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

$$LADD = \frac{C \times EF}{AT} \times \left(\frac{InhR_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{InhR_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (3)$$

式中:参数的选择(表3)综合参考美国环境保护局(US EPA)提出的评价标准以及根据我国情况修正后的参数^[21].

表3 呼吸途径的健康风险评价参数

Table 3 Parameters for health risk assessment through inhalation pathway

参数	物理意义	单位	儿童取值	成人取值
C	重金属浓度	mg/m ³	95%UCL	95%UCL
EF	暴露频率	d/a	9	9
ED	暴露年限	a	6	24
AT	平均暴露时间	d	365×ED(非致癌作用) 365×70(致癌作用)	365×ED(非致癌作用) 365×70(致癌作用)
BW	平均体重	kg	15	55.9
InhR	呼吸速率	m ³ /d	7.6	12.85

注:95%UCL为平均值的95%置信上限.

对于致癌物质,根据终身日均暴露剂量(LADD),可以得到其致癌风险,以ILCR表示,计算公式如下^[20-21]:

$$ILCR = LADD \times SF \quad (4)$$

式中:ILCR为终身增量致癌风险,表示人群癌症发生的概率.若ILCR在10⁻⁶~10⁻⁴之间(即每1万人到100万人增加1个癌症患者),认为该物质不

具备致癌风险^[22],SF为经呼吸暴露的致癌斜率系数,[mg/(kg·d)]⁻¹,表示人体暴露于一定剂量的某种污染物下产生致癌效应的最大概率.

对于非致癌物质,根据日均暴露剂量(ADD),以HQ(危险系数)作为风险评估的衡量指标,得到单一污染物非致癌风险.计算公式^[20-21]如下:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (5)$$

式中:RfD为参考剂量,mg/(kg·d),表示每天每kg人体摄取重金属元素不会引起人体不良反应的污染物最大量.HQ数值的大小表示风险的大小.当HQ≤1时,风险较小或可以忽略;HQ>1时,存在非致癌风险^[23-24].

选取的12种重金属都是大气中有毒且关注度较高的物质,其参考剂量(RfD)和致癌强度系数(SF)可以从美国综合危险度数据库直接获得^[25].因经口和呼吸暴露途径摄入的重金属对人体健康的影响可认为一致^[18],故该表中Fe和Sb经呼吸摄入的参考剂量分别由各自经口摄入的参考剂量代替.

2 结果与讨论

2.1 气象要素分析

图2为采样期间观测点气象要素的时间变化序列.采样期间,日均气温范围为26.2~35.7,平均气温为32.1;相对湿度较高,日变化明显,最大值可达88.9%,最小值为27.9%.此外,南京多处于均压场,风向多为偏南风,风速较小,最大值不超过4m/s,不利于污染物扩散和输送.上半月受副热带高压影响,天气形势相对稳定,温度持续偏高,平均温度为34.1,下半月整体温度逐渐降低,相对湿度逐渐增加,使得大气扩散条件得到改善.图3给出了采样期间各重金属浓度与相对湿度的相关性,均表现出显著弱相关关系(P<0.05).说明较高相对湿度下,颗粒物容易吸湿增长,沉降速率增加,重金属浓度因此降低.尤其是8月19~22日期间有阵性降水过程,能够一定程度上去除大气中的细颗粒物,进一步改善扩散条件.同时,降水过程之后产生了较明显的轻雾,能见度出现较大变动^[26-27].

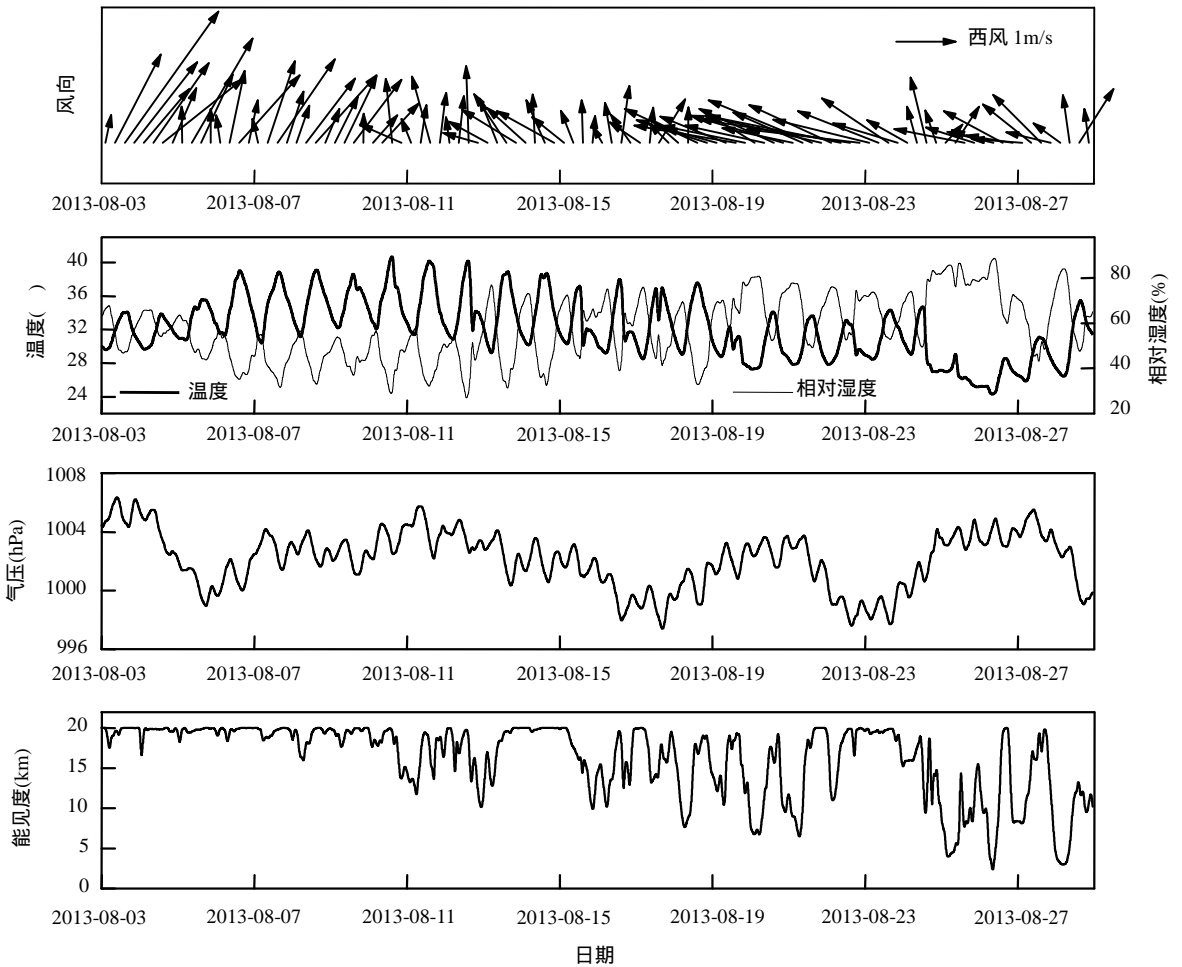
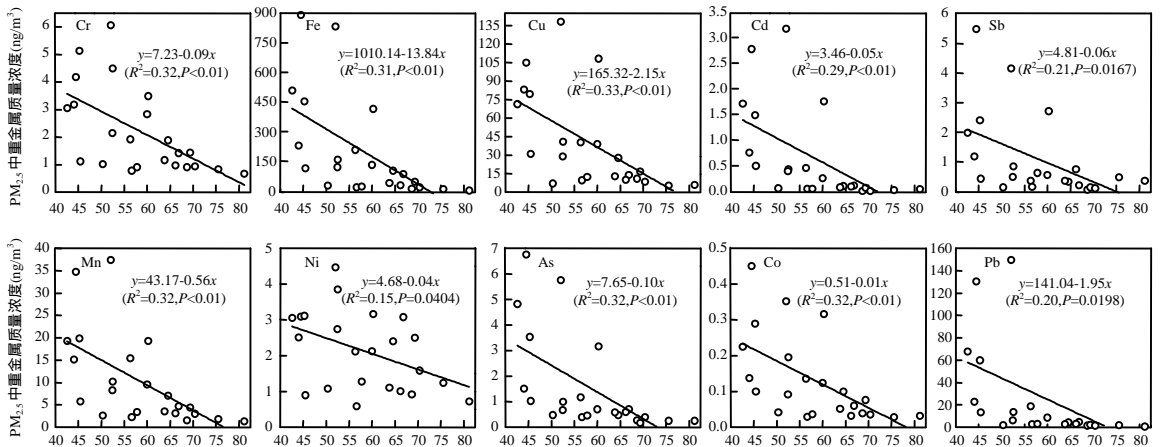


图 2 采样期间气象要素的时间序列

Fig.2 Time series of meteorological parameters during sampling period



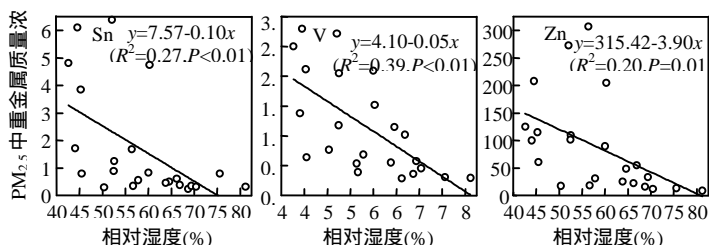


图3 南京奥体中心附近点位大气 PM_{2.5} 中重金属元素与相对湿度的相关性

Fig.3 Correlation between metals in PM_{2.5} and relative humidity at a site near the Nanjing Olympic Sport Center

2.2 PM_{2.5} 中重金属的浓度

将8月3~15日归为亚青会前期,8月16~24日归为亚青会期间,8月25~28日归为亚青会后期.对PM_{2.5}及其中重金属元素各浓度平均值的统计(表4)发现,采样期间PM_{2.5}浓度均值为43.9μg/m³,低于国家二级标准(24h均值<75μg/m³),与喻义勇^[28]的观测结果相似.亚青会期间PM_{2.5}浓度为39.8μg/m³,比亚青会前期降低了2.3μg/m³,但亚青会后期又升高了17.8μg/m³.

采样期间PM_{2.5}中各重金属浓度均值相差较大,依次为Fe>Zn>Cu>Pb>Mn>Cr>Ni>Sn>As>V>Sb>Cd>Co.亚青会期间重金属浓度排位较采

样期间发生变化,表现为Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Ni>Cr>V>As>Sn>Sb>Cd>Co.此外,亚青会期间Pb、Cd、Sb、Sn、Fe、As、Zn、Cu、Mn、Co、Cr、V和Ni的浓度分别为3.44、0.10、0.26、0.42、59.90、0.46、35.25、16.32、4.33、0.06、1.38、0.82和1.71ng/m³,比亚青会前期相应地降低了94.1%、92.6%、87.1%、87.0%、84.9%、84.4%、78.0%、77.6%、76.7%、73.9%、60.3%、53.1%和41.0%.与亚青会期间相比,除Sn和Sb的浓度分别升高为0.57和0.58ng/m³外,其他重金属的浓度在亚青会后期又持续降低了0.06~37.55ng/m³,其中Fe的降幅最大(62.7%),As的降幅最小(13.0%).

表4 南京奥体中心附近点位大气PM_{2.5}及其重金属质量浓度

Table 4 Concentrations of PM_{2.5} and associated heavy metals at a site near the Nanjing Olympic Sport Center

组分	最大值	最小值	中位值	平均值	标准偏差	前期均值	期间均值	后期均值
						(2013-08-03~2013-08-15)	(2013-08-16~2013-08-24)	(2013-08-25~2013-08-28)
PM _{2.5}	72.43	25.10	41.23	43.89	12.69	42.09	39.81	57.57
Cr	6.08	0.67	1.44	2.20	1.57	3.48	1.38	0.85
Mn	37.41	1.36	5.80	10.20	10.19	18.57	4.33	2.46
Fe	891.39	8.56	109.70	199.96	254.36	397.06	59.90	22.35
Co	0.45	0.03	0.09	0.13	0.12	0.23	0.06	0.03
Ni	4.48	0.59	2.13	2.12	1.10	2.90	1.71	1.07
Cu	138.13	5.41	27.91	39.48	38.75	72.71	16.32	8.53
Zn	307.74	8.88	55.01	86.88	86.25	160.51	35.25	19.01
As	6.76	0.17	0.67	1.53	1.90	2.94	0.46	0.40
Cd	3.20	0.02	0.13	0.64	0.92	1.36	0.10	0.07
Sn	6.39	0.24	0.79	1.67	1.99	3.23	0.42	0.57
Sb	5.47	0.10	0.51	1.08	1.39	2.02	0.26	0.58
Pb	149.64	0.98	4.77	26.97	43.55	58.04	3.44	2.27
V	2.80	0.29	0.77	1.15	0.84	1.75	0.82	0.40

注:PM_{2.5}浓度单位为μg/m³,重金属浓度单位为ng/m³.

表 5 国内大型活动期间 PM_{2.5} 中重金属浓度(ng/m³)的比较

Table 5 Comparisons of heavy metal concentrations(ng/m³) in PM_{2.5}during mega events in China

赛事	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	V
北京奥运会 ^[34]	10.9	17.0	238.0	0.4	3.4	33.2	453.1	4.5	0.8	-	-	45.8	1.1
上海世博会 ^[34]	25.6	36.8	800.1	0.4	6.4	37.5	241.5	-	0.7	-	-	39.7	6.4
南京亚青会(本研究)	1.38	4.33	59.9	0.06	1.71	16.32	35.25	0.46	0.1	0.42	0.26	3.44	0.82

注: -为未检测.

Tian 等^[29-30]认为 As 和 Sb 是燃煤的标识组分;Pant 等^[31]认为 Zn、Cr、Pb 和 Cu 是机动车尾气的标识组分;Taiwo 等^[32]指出 Fe、Mn、Zn、Pb 和 Cd 与钢铁冶炼过程有关;Kong 等^[33]指出 Zn、Ni、Pb 和 Cu 是电炉、烧结机和窑炉的标识组分.因而这些元素的降低主要由于亚青会期间临时管控措施的执行减少了燃煤、工业过程和机动车尾气的排放.同时,亚青会期间出现的阵性降水也能使重金属元素随颗粒物被清除.分析发现 PM_{2.5} 的浓度在 19~22 日的降水后比降水前降低了 35.0%,Cr、Mn 等 13 种重金属降低了 11.9%~92.8%,其中 Pb 的降幅最大,Ni 的降幅最小.

表 5 比较了本研究与北京奥运会(2008 年 8 月 8~24 日)、上海世博会(2010-05-01~ 2010-10-31)期间 PM_{2.5} 中重金属的浓度.可以看出三个体育赛事期间的重金属浓度差异较大,但排位相似,浓度居于首位的均为 Fe 和 Zn,浓度最小的均为 Co.同时南京亚青会期间 PM_{2.5} 中重金属浓度要低于北京奥运会和上海世博会期间的,表明亚青会期间南京的重金属污染处于较低水平,这也与近年来我国大气污染防治措施的持续制定和实施相关.

2.3 富集因子

采样期间 PM_{2.5} 中重金属可以分为两类(图 4).第一类是富集系数大于 10 的元素,包括 Cd、Cu、Zn、Pb、Sb、Sn、As 和 Ni,主要来源于人为污染.其中 Cd、Cu、Zn、Pb、Sb 和 Sn 的富集系数依次减小,但均大于 40,富集程度均为极严重富集,污染级别为最高级.As 和 Ni 的富集系数大于 5 小于 20,属于重度富集.这与杨卫芬等^[35]、黄顺生等^[36]关于南京大气的研究结果类似.第二

类是富集系数在 1~10 之间的元素,包括 Cr、Mn、V、Co 和 Fe,受地壳和人为源共同影响.其中 Fe 的污染最轻,富集系数为 1.0,主要来自地壳物质.这与卢瑛等^[37]对南京城市土壤重金属含量的研究结果相似,即南京城市土壤中元素 Cu、Zn、Pb 主要受人为输入而污染严重,Fe、Co 和 V 主要源于土壤物质而污染不明显.

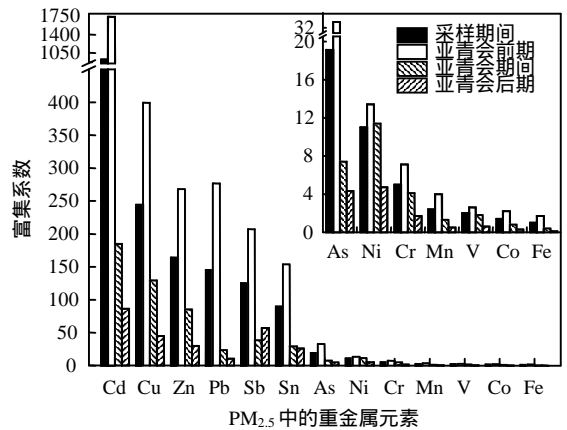


图 4 南京奥体中心附近点位大气 PM_{2.5} 中重金属元素的富集系数

Fig.4 Enrichment factors of metals in PM_{2.5} at a site near the Nanjing Olympic Sport Center

从图 4 可以看出,与亚青会前期相比,元素 Pb、Cd、Sb、Sn、As、Fe、Zn、Cu、Mn、Co、Cr、V 和 Ni 的富集系数在亚青会期间分别降低了 91%、89%、81%、81%、77%、76%、68%、68%、68%、64%、42%、31%和 15%.除 Sb 外,其他元素的富集系数在亚青会后期又有不同程度地持续降低,反映出亚青会期间管控措施的实施取得了成效,降低了各种人为源贡献的重金属的排放量.

2.4 聚类分析

PM_{2.5}中重金属的聚类分析结果见图5。根据聚类图,可将这13种重金属分为4类:第1类含元素Cd、Pb和Sn;第2类含元素Fe、As、Mn和Sb,其中Fe和As的关系更为密切;第3类含元素Co和Cu;第4类含元素Cr、V、Ni和Zn,其中Cr和V的关系更为密切。一般认为Cd和Pb主要源于冶金化工尘^[32,38],As和Sb是燃煤的标识组分^[29-30],Mn主要来自燃煤、工业排放和土壤的二次扬尘^[39],Co主要源于风沙尘^[40],Cu来源于机动车尾气的直接排放、交通引起的二次扬尘、汽车部件和轮胎磨损^[41],V为燃料油或石油燃烧的标识物^[42],Ni主要源于燃油尘^[38],Zn主要源于机动车尾气排放^[31,43]。因此,上述4类元素组合的污染源可分别对应工业排放、燃煤、道路尘(道路尘的主要来源为机动车磨损、路面磨损和排放源地面沉降等)和机动车尾气排放。

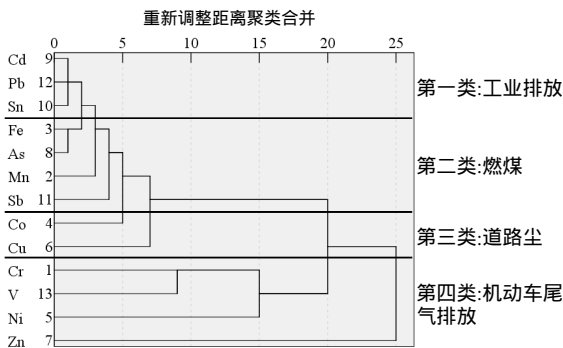


图5 南京奥体中心附近点位大气PM_{2.5}中重金属元素聚类分析

Fig.5 Cluster analysis for metals in PM_{2.5} at a site near the Nanjing Olympic Sport Center

本研究与黄顺生等^[36]对南京大气沉降和杨卫芬等^[35]对南京霾日期间PM_{2.5}中重金属来源分析的结果具有一致性。黄顺生等^[36]研究发现南京大气降尘重金属主要源于燃煤、汽车尾气排放、化工污染和土壤颗粒物;杨卫芬等^[35]分析表明南京霾日PM_{2.5}中重金属主要源于土壤尘、冶金化工尘和燃煤燃油,但不同研究中部分重金属的主要来源不同,比如具有多种来源的Cu。黄顺生等^[36]研究认为Cu主要源于燃煤活动和汽车尾

气排放,杨卫芬等^[35]则认为Cu主要源于冶金化工尘,而本研究认为Cu主要源于道路尘。这种差异一方面与采样时间和采样对象的不同有关,另一方面也与气象因子有关。如图3所示,Cu与相对湿度呈显著负相关,故采样期间其他来源(比如冶金化工尘和燃煤等)的Cu极有可能会通过颗粒物吸湿增长和阵性降水过程的清除作用而沉降于地面归为道路尘。

2.5 亚青会期间大气PM_{2.5}中重金属的潜在健康风险评价

应用美国EPA推荐的重金属健康风险评价模型对亚青会期间南京市奥体中心附近大气PM_{2.5}中重金属进行致癌(Cr、Co、Ni、As和Cd)和非致癌(Cr、Mn、Fe等这12种元素)健康风险评价。结果如表6。

从表6可知,亚青会期间,南京市奥体中心附近大气PM_{2.5}中Cr、Mn、Fe等12种重金属,通过呼吸途径的非致癌日均暴露剂量ADD $[4.92 \times 10^{-10} \sim 5.26 \times 10^{-7} \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})]$ 高于终身日均暴露剂量LADD $[2.62 \times 10^{-10} \sim 2.80 \times 10^{-7} \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})]$,两种暴露剂量从大到小均为Fe>Zn>Cu>Mn>Pb>Ni>Cr>V>As>Sb>Cd>Co,与亚青会期间重金属浓度大小顺序一致。从健康风险的角度来看,重金属的成人非致癌风险系数HQ在 $6.71 \times 10^{-7} \sim 2.49 \times 10^{-3}$ 之间,明显小于US EPA规定限值1,非致癌风险次序为Mn>Cr>Co>As>Pb>Sb>Cu>Zn>V>Cd>Fe>Ni。由此可知,这12种重金属在亚青会期间的非致癌风险较低或可以忽略,不会对运动员造成健康危害。但鉴于Mn的风险系数较其他元素都高,后期应加强对其来源的管控。

通过对呼吸途径致癌风险值的分析,5种致癌重金属风险指数大小依次为Cr>As>Ni>Cd>Co,风险指数介于 $10^{-9} \sim 10^{-7}$,均低于致癌风险阈值范围 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 。表明这5种致癌重金属在亚青会期间的致癌风险较低,处于可接受风险水平,不会对运动员造成致癌危害。另外,分析发现重金属健康风险指数的大小与暴露剂量的大小并不一致。这是由于健康风险除了和暴露剂量有关外,也受重金属毒性影响^[44]。比如Cr因其在PM_{2.5}中浓度低而暴露剂量小,但由于毒性大而暴露风险高,因

此成为人体内重要的致癌物质之一,其来源也应引起相关重视.需要强调的是,本研究以大气环境中富集于 PM_{2.5} 上的重金属浓度进行人群健康风

险评价,且采样器置于楼顶,与人群的实际活动高度和暴露浓度存在差异,可能会导致风险评价结果的偏差,后续研究应引起注意.

表 6 亚青会期间南京奥体中心附近点位 PM_{2.5} 中重金属经呼吸暴露的风险评价

Table 6 Health risks of heavy metals in PM_{2.5} through inhalation during the YAG period at a site near the Nanjing Olympic Sport Center

重金属	RfD	SF	ADD	LADD	HQ	ILCR
Cr	2.86×10^{-5}	8.40×10^1	1.06×10^{-8}	5.66×10^{-9}	3.72×10^{-4}	4.75×10^{-7}
Mn	1.43×10^{-5}		3.56×10^{-8}	1.90×10^{-8}	2.49×10^{-3}	
Fe	$7.00 \times 10^{-1*}$		5.26×10^{-7}	2.80×10^{-7}	7.51×10^{-7}	
Co	5.71×10^{-6}	9.80	4.92×10^{-10}	2.62×10^{-10}	8.62×10^{-5}	2.57×10^{-9}
Ni	2.00×10^{-2}	8.40×10^{-1}	1.34×10^{-8}	7.14×10^{-9}	6.71×10^{-7}	6.00×10^{-9}
Cu	4.00×10^{-2}		1.38×10^{-7}	7.35×10^{-8}	3.45×10^{-6}	
Zn	3.00×10^{-1}		3.10×10^{-7}	1.65×10^{-7}	1.03×10^{-6}	
As	3.00×10^{-4}	1.51×10^1	3.41×10^{-9}	1.82×10^{-9}	1.14×10^{-5}	2.74×10^{-8}
Cd	1.00×10^{-3}	6.30	8.92×10^{-10}	4.74×10^{-10}	8.92×10^{-7}	2.99×10^{-9}
Sb	$4.00 \times 10^{-4*}$		2.12×10^{-9}	1.13×10^{-9}	5.30×10^{-6}	
Pb	3.50×10^{-3}		2.93×10^{-8}	1.56×10^{-8}	8.37×10^{-6}	
V	7.00×10^{-3}		7.06×10^{-9}	3.75×10^{-9}	1.01×10^{-6}	

注:*表示用该元素经口摄入的参考剂量代替经呼吸摄入的参考剂量.

3 结论

3.1 观测期间,南京市奥体中心附近大气 PM_{2.5} 中重金属 Fe、Zn、Cu、Pb、Mn、Cr、Ni、Sn、As、V、Sb、Cd 和 Co 的浓度均值分别为 199.96、86.88、39.48、26.97、10.20、2.20、2.12、1.67、1.53、1.15、1.08、0.64 和 0.13 ng/m^3 . 受亚青会期间污染源调控和气象要素影响,这 13 种重金属在亚青会期间的浓度均值比亚青会前期低 $0.17 \sim 337.16 \text{ ng/m}^3$.

3.2 富集因子分析表明:观测期间 Cu、Zn、Cd、Sn、Sb 和 Pb 为重度富集元素,主要受人为源影响,其总体污染程度表现为 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Sn}$.

3.3 聚类分析表明:南京市奥体中心附近大气 PM_{2.5} 中 Cr、Mn、Fe 等 13 种重金属可分为 4 类,

和 Sb,第 3 类含 Co 和 Cu,第 4 类含 Cr、V、Ni 和 Zn,分别对应于工业排放、燃煤、道路尘和机动车尾气排放.

3.4 亚青会期间,PM_{2.5} 中重金属通过呼吸途径的非致癌风险均小于 1,不会对运动员身体健康造成危害.5 种致癌重金属风险指数次序为 $\text{Cr} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Co}$,均低于致癌风险阈值范围,不具有致癌风险.鉴于元素 Mn 的非致癌风险系数和 Cr 的致癌风险指数较高,后期应对这两种元素的来源加强管控.

参考文献:

- [1] Mohanraj R, Azeez P A, Priscilla T. Heavy metals in airborne particulate matter of urban Coimbatore [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004,47(2):162-167.
- [2] Patel M M, Hoepner L, Garfinkel R, et al. Ambient metals,

- elemental carbon, and wheeze and cough in New York City children through 24 months of age [J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2009,180(11):1107-1113.
- [3] Palmer K T, McNeill-Love R, Poole J R, et al. Inflammatory responses to the occupational inhalation of metal fume [J]. *European Respiratory Journal*, 2006,27(2):366-373.
- [4] Adamson I Y R, Prieditis H, Hedgecock C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000,166(2):111-119.
- [5] Manalis N, Grivas G, Protonotarios V, et al. Toxic metal content of particulate matter (PM₁₀), within the Greater Area of Athens [J]. *Chemosphere*, 2005,60(4):557-566.
- [6] 王晴晴,马永亮,谭吉华,等.北京市冬季PM_{2.5}中水溶性重金属污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(9):2204-2210.
- [7] Lü S, Zhang R, Yao Z, et al. Size distribution of chemical elements and their source apportionment in ambient coarse, fine, and ultrafine particles in Shanghai urban summer atmosphere [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012,24(5):882-890.
- [8] 樊曙先,樊 稻,严培君,等.银川市PM_{2.5}重金属元素的环境污染特征分析 [J]. *中国沙漠*, 2006,26(2):291-294.
- [9] 刘 刚,滕卫林,杨志乔,杭州市大气 PM_{2.5} 中部分元素的分布 [J]. *环境与健康杂志*, 2008(11):890-892.
- [10] Zhang W J, Sun Y L, Zhuang G S, et al. Characteristics and seasonal variations of PM_{2.5}, PM₁₀, and TSP aerosol in Beijing [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2006,19:461-468.
- [11] GB/3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- [12] 康汉青,朱 彬,樊曙先.南京北郊冬季大气气溶胶及其湿清除特征研究 [J]. *气候与环境研究*, 2009,14(5):523-530.
- [13] Zhu B, Wang H L, Shen L J, Aerosol spectra and new particle formation observed in various seasons in Nanjing [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2013,30(6):1632-1644.
- [14] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等.中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1991,12(4):12-19.
- [15] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6):611-627.
- [16] 程荣进,张思冲,周晓聪,等.大庆城郊湿地沉积物重金属污染及聚类分析 [J]. *中国农学通报*, 2009,25(2):240-245.
- [17] Yu Y J, Wang Q, Nan Z R, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals pollutants in air particulate matters in Lanzhou city [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 518-523:961-969.
- [18] DB11/T 656-2009 场地环境评价导则 [S].
- [19] 段小丽.暴露参数的研究方法及其在环境健康风险评估中应用 [J]. *新疆农业科学*, 2012,2:034.
- [20] EPA/1989. Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual. (Part F, Supplement guidance for inhalation risk assessment) Final [S].
- [21] 王宗爽,武 婷,段小丽,等.环境健康风险评估中我国居民呼吸速率暴露参数研究 [J]. *环境科学研究*, 2009,(10):1171-1175.
- [22] 唐荣莉,马克明,张育新,等.北京城市道路灰尘重金属污染的健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2012,32(8):2006-2015.
- [23] 李友平,刘慧芳,周 洪,等.成都市PM_{2.5}中有毒重金属污染特征及健康风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(7):2225-2232.
- [24] 方文稳,张 丽,叶生露,等.安庆市降尘重金属的污染评价与健康风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(12):3795-3803.
- [25] US EPA. Integrated Risk Information System (IRIS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/2015-01-25>.
- [26] 袁 亮,银 燕,李 琦,等.亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系 [J]. *环境科学*, 2014,35(11):003.
- [27] 李 琦,银 燕,顾雪松,等.南京夏季气溶胶吸湿增长因子和云凝结核的观测研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(2):337-346.
- [28] 喻义勇,谢放尖,陆晓波,等.南京亚青会环境空气质量状况及原因分析 [J]. *环境监控与预警*, 2014,6(1):5-9.
- [29] Tian H Z, Wang Y, Xue Z G, et al. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010,10(23):11905-11919.
- [30] 田贺忠,赵 丹,何孟常,等.2005年中国燃煤大气锑排放清单 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(11):1550-1557.
- [31] Pant P, Harrison R M. Critical review of receptor modeling for particulate matter: a case study of India [J]. *Atmospheric Environment*, 2012,49:1-12.
- [32] Taiwo A M, Harrison R M, Shi Z. A review of receptor modeling of industrially emitted particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,97:109-120.
- [33] Kong S, Ji Y, Lu B, et al. Characterization of PM₁₀ source profiles for fugitive dust in Fushun-a city famous for coal [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45(30):5351-5365.
- [34] 张 蓉.中国气溶胶中重金属的特征、来源及其长途传输对城市空气质量及海域生态环境的可能影响 [D]. 上海:复旦大学, 2011.
- [35] 杨卫芬,银 燕,魏玉香,等.霾天气下南京PM_{2.5}中金属元素污染特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(1):12-17.
- [36] 黄顺生,华 明,金 洋,等.南京市大气降尘重金属含量特征及来源研究 [J]. *地学前缘*, 2008,15(5):161-166.
- [37] 卢 瑛,龚子同,张甘霖,等.南京城市土壤重金属含量及其影响

- 因素 [J]. 应用生态学报, 2004,15(1):123-126.
- [38] 焦 姣,姬亚芹,白志鹏,等.重庆市颗粒物中元素分布特征及来源分析 [J]. 环境污染与防治, 2014,36(3):60-66.
- [39] Schneidmesser E, Stone E A, Quraishi T A, et al. Toxic metals in the atmosphere in Lahore, Pakistan [J]. Science of the Total Environment, 2010,408(7):1640-1648.
- [40] 陈发荣.大气中 TSP 和 PM₁₀ 采集方法及其元素分析研究 [D]. 厦门:厦门大学, 2004.
- [41] Guo G H, Lei M, Chen T B, et al. Effect of road traffic on heavy metals in road dusts and roadside soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008,28(10):1937-1945.
- [42] Lu X, Wang L, Li L Y, et al. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,173(1):744-749.
- [43] 姚 青,韩素芹,蔡子颖.天津采暖期大气 PM_{2.5} 中重金属元素污染及其生态风险评价 [J]. 中国环境科学, 2013,33(9):1596-1600.
- [44] 李 萍,薛粟尹,王胜利,等.兰州市大气降尘重金属污染评价及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2014,35(3):1021-1028.
- 作者简介: 张晓茹(1991-),女,宁夏固原人,硕士研究生,主要研究方向为气溶胶化学成分.

气象局:京津冀重霾频发,气象条件成控制因子

据中国气象局统计,2015 年入冬以来,京津冀地区经历了四次严重雾霾过程.中国气象局预测,未来几天,包括元旦假期在内,京津冀地区出现严重雾霾过程的可能性较小.

中国气象局环境气象中心首席预报员马学款认为,京津冀的雾霾日数多、过程重,既与污染物排放源强度和分布有关,也与不利气象条件有关,污染排放是内因,气象条件是外因、是控制因子.

今年京津冀的冷空气强度弱,小风日数多,导致污染物水平扩散能力差.此外,大气层结稳定,混合层顶高度低,抑制了污染物的垂直扩散,空气湿度大也利于雾霾积聚.

国家气候中心气候监测室首席专家周兵认为,小风日数增加、湿度偏高等加剧雾霾过程的气象因素,与不断增强的厄尔尼诺现象有所联系.入冬以来,华北、黄淮及东北地区在对流层低层表现为异常的偏南风,一方面利于东南暖气水汽“北上”,使近地层空气湿度增大,污染物吸湿增长,大气能见度降低;另一方面较弱的偏南风会造成外源污染物向京津冀地区的输送,从而加重空气污染程度.

为完善雾霾预警机制,气象局采用了“大气环境容量”分析.国家气候中心朱蓉博士指出,大气环境容量是指由气候背景条件决定的城市最大允许排放量,其系数反映了大气对污染物的通风稀释和雨洗作用.据周兵介绍,今年京津冀大部分地区的大气环境容量较近 10 年同期偏低 60% 以上.

中国气象科学研究院大气成分研究所副研究员刘洪利认为,综合评估对治理空气污染至关重要.地面只能监测单点和大气底层数据,无法掌握大气污染物垂直和水平输送,而大气流动必然导致污染物跨界传输.环保部门源解析表明,北京地区污染物有将近 1/3 是跨界输送的结果.因此,立体化监测网络是分析、治理雾霾的前提.

摘自《人民日报》

2015-12-30