

某市秋冬季大气PM_{2.5}中金属元素的健康风险评价

刘英莉, 孟春燕, 钱庆增, 李亚慧, 周婉笛, 王宏丽, 高红霞

摘要:

[目的] 分析某市秋冬季大气PM_{2.5}中金属元素的污染特征, 并对其健康风险进行评价。

[方法] 采集该市2016年9—10月(秋季)和2016年12月—2017年1月(冬季)PM_{2.5}样品, 采用电感耦合等离子体质谱法分析其中的锑、铝、砷、铍、镉、铬、汞、铅、锰、镍、硒、铊12种元素的含量。利用富集因子法和健康风险指数法对其7种元素(镉、铅、砷、镍、锰、汞、铬)的危害进行评价。

[结果] 该市大气PM_{2.5}中12种金属元素含量, 秋季为铝>锰>铅>铬>砷>硒>汞>锑=镉>铊>铍; 冬季为铝>铅>锰>铊>铬>砷>锑>汞>镉>镍>铍。除了镍和铍, 其余元素的含量均为冬季>秋季。富集程度分析显示, 秋冬两季PM_{2.5}中汞的富集因子均大于2, 属于中度富集, 2级污染。镉、铅、砷、镍、锰、铬的富集因子均小于1, 无富集。致癌金属元素铬、镍、镉、砷通过呼吸途径对暴露人群的年均超额危险度为 $2.73 \times 10^{-9} \sim 2.02 \times 10^{-6}$ 。非致癌金属元素铅、汞、锰的年均超额危险度为 $1.20 \times 10^{-10} \sim 1.41 \times 10^{-9}$ 。7种金属元素对不同人群年均超额危险度为: 成年男性 $1.33 \times 10^{-10} \sim 2.02 \times 10^{-6}$; 成年女性 $1.20 \times 10^{-10} \sim 1.82 \times 10^{-6}$; 儿童 $1.20 \times 10^{-10} \sim 1.09 \times 10^{-6}$ 。

[结论] 某市秋冬季大气PM_{2.5}中, 除镍和铍外, 金属元素呈现冬季>秋季的趋势。

关键词: PM_{2.5}; 金属元素; 富集因子; 健康风险评价

引用: 刘英莉, 孟春燕, 钱庆增, 等. 某市秋冬季大气PM_{2.5}中金属元素的健康风险评价[J]. 环境与职业医学, 2018, 35(7): 602-606.
DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2018.17635

Health risk assessment of metal elements in autumn and winter atmospheric PM_{2.5} in a city LIU Ying-li, MENG Chun-yan, QIAN Qing-zeng, LI Ya-hui, ZHOU Wan-di, WANG Hong-li, GAO Hong-xia (School of Public Health, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063210, China). Address correspondence to GAO Hong-xia, E-mail: ghxgao@126.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract:

[Objective] To analyze seasonal pollution characteristics of metal elements in PM_{2.5} in a city, and evaluate their health risks.

[Methods] Atmospheric PM_{2.5} samples were collected in autumn (from September to October 2016) and winter (from December 2016 to January 2017) in the city. Inductively coupled plasma mass spectrometry were used to detect 12 metal elements in the samples including Sb, Al, As, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Mn, Ni, Se, and Tl. Enrichment factor method and health risk index method were applied to analyze the carcinogenic and non-carcinogenic risks of 7 elements including Cd, Pb, As, Ni, Mn, Hg, and Cr.

[Results] The order of concentrations of the 12 metal elements in atmospheric PM_{2.5} in the city from high to low were Al>Mn>Pb>Cr>As>Se>Ni>Hg>Sb=Cd>Tl>Be in autumn, and Al>Pb>Mn>Tl>Cr>As>Se>Sb>Hg>Cd>Ni>Be in winter. The metal element concentrations in winter were all higher than those in autumn except Ni and Be. The enrichment factor of Hg was more than 2 in both autumn and winter, indicating moderate enrichment and level 2 of air pollution; the enrichment factors of Cd, Pb, As, Ni, Mn, and Cr were all less than 1, indicating no enrichment. The average annual excess risks through inhalation of four carcinogenic metal elements including Cr, Ni, Cd, and As for general populations were between 2.73×10^{-9} and 2.02×10^{-6} . The average annual excess risks of three non-carcinogenic metal elements including Pb, Hg, and Mn for general populations were between 1.20×10^{-10} and 1.41×10^{-9} . The average annual excess risks of seven metal elements were $1.33 \times 10^{-10} \sim 2.02 \times 10^{-6}$ for adult males, $1.20 \times 10^{-10} \sim 1.82 \times 10^{-6}$ for adult females, and $1.20 \times 10^{-10} \sim 1.09 \times 10^{-6}$ for children.

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[基金项目] 河北省食品药品监督管理局项目(编号: ZD2015027); 河北省医学科学研究重点课题计划(编号: 20120403)

[作者简介] 刘英莉(1961—), 女, 大专, 高级实验师; 研究方向: 环境卫生; E-mail: lyl5398@126.com

[通信作者] 高红霞, E-mail: ghxgao@126.com

[作者单位] 华北理工大学公共卫生学院, 河北 唐山 063210

[Conclusion] Except Ni and Be, the average concentrations of the other selected metal elements in atmospheric PM_{2.5} in winter are all higher than those in winter in the selected city.

Keywords: PM_{2.5}; metal element; enrichment factor; health risk assessment

Citation: LIU Ying-li, MENG Chun-yan, QIAN Qing-zeng, et al. Health risk assessment of metal elements in autumn and winter atmospheric PM_{2.5} in a city[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2018, 35(7): 602-606. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2018.17635

环境空气中的有害元素主要以颗粒形式存在或吸附在颗粒物上,不同有害元素在不同粒径颗粒物上的含量存在明显差异,在细颗粒物(PM_{2.5})中更容易富集^[1]。富集在PM_{2.5}中的有害元素具有高毒性和持久毒性,可以通过呼吸途径随PM_{2.5}进入人体并沉积,导致人体机能功能性障碍和不可逆性损伤,对人体健康危害较大。国外对PM_{2.5}中重金属的研究主要是PM_{2.5}来源解析以及对人体健康影响的研究^[2],而我国则主要是PM_{2.5}的来源解析研究^[3],很少关注其健康影响。我国GB 3095—2012《环境空气质量标准》仅将铅列入常规监测指标,而将镉、汞、砷以及铬(六价)列入参考指标,其他致癌元素尚未涉及。

作为以钢铁、煤炭、电力、陶瓷产业为主,京津冀区域大气污染严重地区之一的某市,其空气质量排名一直处在环保部公布的全国74个重点监测城市倒数十名中,不仅影响该市人民的身心健康,而且制约该市乃至京津冀地区国民经济的可持续发展。本研究对该市PM_{2.5}中金属元素含量的污染特征和健康风险进行初步评价,以期环保部门制定相关控制措施和政策提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7500a型电感耦合等离子体质谱仪(Agilent,美国),TH-150A II智能中流量采样器(武汉天虹智能仪表厂,中国),高压密闭微波化学工作站(CEM,美国),铬、锰、镍、砷、镉、汞、铅、镭、铝、铍、硒、铈标准溶液(国家标准物质研究中心,中国)。优级纯硝酸(Sigma,美国);内标溶液:钐、铕、钇、铽、铽、铽(Agilent,美国)。

1.2 样品采集

本研究在该市东、西区域各设1个采样点,均为小学校园,周围没有明显的污染源。选取秋季(2016年9—10月)和冬季(2016年12月—2017年1月),使用石英滤膜、PM_{2.5}切割头进行样本采集。每月第一周进行采样,每天采样持续23h,流量为50L/min,采样高度

距地面15m,切割器垂直放置。共采集有效滤膜86张。

1.3 样品前处理

每张采样滤膜取八分之一,用陶瓷剪刀剪碎置于100mL聚四氟乙烯塑料内罐中,加65%浓硝酸10mL,混匀后,置于微波消解仪中,按设定的微波消解程序进行消解,赶酸至1mL,超纯水定容至10mL,进样前过滤。

1.4 分析条件与质量控制

电感耦合等离子体质谱分析条件:载气流速1.07L/min;射频功率1580W;采样深度5.2mm,质量分辨率0.65~0.80amu;蠕动泵提升速度0.5r/min;雾室温度2℃;氧化物CeO⁺/Ce⁺<0.5%;双电荷Ce²⁺/Ce⁺<2%;扫描方式为跳峰;重复次数为3次;积分时间0.3s。

每批样品的采样、前处理和测定过程中均有空白对照;依据各自的方法进行精密度和回收率实验,12种元素相对标准偏差(RSD)在1.4%~3.9%之间,回收率在89.5%~108.1%之间。

1.5 PM_{2.5}中金属元素富集程度的评价

富集因子(enrichment factor, EF)是表达气溶胶中元素相对于地壳表层元素的富集程度^[4]。这种方法通常被用来判断与评价元素的自然来源和人为来源的影响程度,其计算公式:EF=[(Ci/Cn)_{样品}]/[(Ci/Cn)_{土壤背景}]。式中:Ci,目标元素的含量;Cn,参比元素的含量;本研究选择铝作为参比元素,土壤背景值以冀东土壤地球化学基准值作参比^[5]。

根据EF的大小,可将富集程度分为5个等级^[6],见表1。

表1 富集因子分级表

Table 1 Enrichment factor grade

富集因子 Enrichment factor	富集程度 Enrichment degree	污染级别 Pollution grade
0~	0~ 为无富集(No enrichment); 1~ 为轻微富集(Minimal enrichment)	1
2~	中度(Moderate)	2
5~	显著(Significant)	3
20~	强烈(Very high)	4
40~	极强(Extremely high)	5

1.6 PM_{2.5} 中金属元素的健康风险评价

本研究采用美国环境保护署推荐的健康风险评价模型对该市大气PM_{2.5}中铬、镍、镉、砷、铅、汞、锰元素通过呼吸途径对人体的健康风险进行初步评价,其中:铬、镍、镉、砷属于致癌性物质,铅、汞、锰属于非致癌性物质。

1.6.1 暴露剂量计算 非致癌物质通常用日均暴露剂量表示,致癌物质通常用终生日均暴露剂量表

示。 ADD 或 $LADD=(C \times R \times ED)/(BW \times AT)$ 。式中: ADD ,日均暴露剂量,mg/(kg·d); $LADD$,终生日均暴露剂量,mg/(kg·d); C ,污染物的含量,mg/m³; R ,呼吸速率,m³/d; ED ,暴露持续时间,d; BW ,体重,kg; AT ,平均暴露时间,d。本研究的体重采用2010年国民体质监测公报^[7]中的全国平均值。

因为暴露参数缺乏基础数据支持,健康风险评价计算时一般引用美国的暴露参数^[8],见表2。

表2 经呼吸途径进入人体的暴露参数

Table 2 Exposure parameters through respiratory pathway

人群 Population	呼吸速率(m ³ /d) Respiratory rate	体重(kg) Body weight	暴露持续时间(d) Duration Average exposure time	致癌物平均暴露时间(d) Carcinogenic average exposure time	非致癌平均暴露时间(d) Non-Carcinogenic average exposure time
成年男性(Adult male)	15.2	69	30 × 365	70 × 365	30 × 365
成年女性(Adult female)	11.3	57	30 × 365	70 × 365	30 × 365
儿童青少年(Child)	8.7	44	18 × 365	70 × 365	18 × 365

1.6.2 致癌风险评价 致癌物质的人群年均超额危险度计算公式为: $ER=(1-e^{-LADD \times SF})/76$ 。式中: ER ,人群年均超额危险度,无量纲; $LADD$,终生日均暴露剂量,mg/(kg·d); SF ,致癌物质的致癌强度系数,kg·d/mg;我国2015年人均期望寿命^[9]为76岁。

1.6.3 非致癌风险评价 非致癌物质的人群年均超额危险度计算公式为: $ER=(ADD \times 10^{-6})/(RfD \times 76)$ 。式中: ER ,人群年均超额危险度,无量纲; ADD ,日均暴露剂量,mg/(kg·d); RfD ,参考剂量,mg/(kg·d);我国2015年人均期望寿命^[9]为76岁。 SF 和 RfD 具体数值见表3。

表3 金属元素经呼吸途径进入人体的致癌强度系数和参考剂量^[10]

Table 3 Slope factors and reference doses of exposure to metal elements through respiratory pathway

元素 Element	致癌强度系数(kg·d/mg) Slope factor	参考剂量(mg/kg·d) Reference dose
致癌(Carcinogenic)		
铬(Chromium)	56.00	—
镍(Nickle)	1.19	—
镉(Cadmium)	8.40	—
砷(Arsenic)	20.07	—
非致癌(Non-carcinogenic)		
铅(Lead)	—	4.3 × 10 ⁻⁴
汞(Mercury)	—	1.0 × 10 ⁻⁴
锰(Manganese)	—	3.0 × 10 ⁻⁴

2 结果

2.1 秋冬两季PM_{2.5} 中金属元素的含量

本次研究共采集样品86份,秋冬季各43份。大气

PM_{2.5}中金属元素的含量见表4。该市秋季大气PM_{2.5}中12种金属元素含量大小顺序为铝>锰>铅>铬>砷>硒>镍>汞>铈=镉>铊>铍;冬季大气PM_{2.5}中12种金属元素含量大小顺序为铝>铅>锰>铊>铬>砷>硒>铈>汞>镉>镍>铍。

表4 某市大气PM_{2.5} 中金属元素含量(ng/m³)

Table 4 Metal element levels in air PM_{2.5} in the city

元素 Element	<i>M</i>		<i>P</i> ₂₅		<i>P</i> ₇₅	
	秋季 Autumn	冬季 Winter	秋季 Autumn	冬季 Winter	秋季 Autumn	冬季 Winter
铬(Chromium)	25.92	28.71	24.13	26.82	27.21	30.54
锰(Manganese)	143.01	145.54	141.44	14.39	144.25	147.23
镍(Nickle)	5.03	3.51	2.42	1.63	7.62	4.71
砷(Arsenic)	10.72	15.91	5.81	8.04	21.32	35.34
镉(Cadmium)	3.73	3.74	3.04	2.05	5.33	5.64
汞(Mercury)	4.61	4.61	4.61	4.61	4.62	4.62
铅(Lead)	56.24	148.92	0.90	31.93	167.93	260.91
铈(Stibium)	3.73	5.11	2.44	1.61	6.12	8.71
硒(Selenium)	9.52	11.04	3.16	4.72	14.63	21.16
铝(Aluminium)	1106.52	1115.12	1101.70	1108.91	1109.62	1122.72
铊(Thallium)	2.73	51.81	2.33	26.96	4.14	92.32
铍(Beryllium)	1.22	—	1.26	—	1.33	—

[注]—:未检出。[Note]—:Not detected.

2.2 PM_{2.5} 中金属元素的富集程度

该市秋冬两季PM_{2.5}中金属元素的富集因子见表5。秋季汞的富集因子为2.3727,冬季为2.3593,属于中度富集,2级污染;其余元素镉、铅、砷、镍、锰、铬的富集因子均小于1,无富集。

2.3 PM_{2.5} 中金属元素的健康风险表征

该市秋季和冬季大气PM_{2.5}中金属元素风险评价

结果见表6。7种金属元素的风险值在不同人群中由高到低依次为铬>砷>镉>镍>锰>铅>汞；风险值冬季>秋季（镍相反）。铬对成年男性和女性的年均超额危险度超出人体可接受的范围（ 1×10^{-6} ）。4种致癌金属元素（铬、镍、镉、砷）通过呼吸途径对暴露人群的年均超额危险度为 $2.73 \times 10^{-9} \sim 2.02 \times 10^{-6}$ ，3种非致癌金属元素（铅、汞、锰）的年均超额危险度为 $1.20 \times 10^{-10} \sim 1.41 \times 10^{-9}$ 。4种致癌金属元素对人群危险度均表现为成年男性>成年女性>儿童。

表5 某市秋冬两季PM_{2.5}中金属元素的富集因子
Table 5 Enrichment factors of metal elements in air PM_{2.5} in the city

元素(Element)	秋季(Autumn)	冬季(Winter)
铬(Chromium)	0.0026	0.0029
锰(Manganese)	0.0018	0.0018
镍(Nickle)	0.0016	0.0010
砷(Arsenic)	0.0021	0.0056
镉(Cadmium)	0.3399	0.3886
汞(Mercury)	2.3727	2.3593
铅(Lead)	0.0341	0.0590

表6 某市大气PM_{2.5}中金属元素对不同人群的风险值
Table 6 Risk values of metal elements in air PM_{2.5} in the city

元素(Element)	成年男性(Adult male)		成年女性(Adult female)		儿童(Child)	
	秋季(Autumn)	冬季(Winter)	秋季(Autumn)	冬季(Winter)	秋季(Autumn)	冬季(Winter)
铬(Chromium)	1.80×10^{-6}	2.02×10^{-6}	1.62×10^{-6}	1.82×10^{-6}	9.70×10^{-7}	1.09×10^{-6}
镍(Manganese)	8.54×10^{-9}	5.07×10^{-9}	7.68×10^{-9}	4.56×10^{-9}	4.60×10^{-9}	2.73×10^{-9}
镉(Nickle)	4.23×10^{-8}	4.89×10^{-8}	3.81×10^{-8}	4.39×10^{-8}	2.28×10^{-8}	2.63×10^{-8}
砷(Arsenic)	5.14×10^{-8}	1.41×10^{-7}	4.63×10^{-8}	1.27×10^{-7}	2.77×10^{-8}	7.62×10^{-8}
铅(Cadmium)	6.85×10^{-10}	1.21×10^{-9}	6.16×10^{-10}	1.09×10^{-9}	6.15×10^{-10}	1.09×10^{-9}
汞(Mercury)	1.33×10^{-10}	1.34×10^{-10}	1.20×10^{-10}	1.20×10^{-10}	1.20×10^{-10}	1.20×10^{-10}
锰(Lead)	1.38×10^{-9}	1.41×10^{-9}	1.24×10^{-9}	1.27×10^{-9}	1.24×10^{-9}	1.26×10^{-9}

3 讨论

颗粒物中的有害元素具有不可降解性，可通过呼吸途径进入人体，尤其是附着在PM_{2.5}后可直接进入肺泡沉积，在体内长期积蓄，导致机能障碍，甚至引发恶性疾病^[11]；与总悬浮颗粒物和PM₁₀相比，PM_{2.5}比表面积大，更易吸附、富集各种有害元素和有机污染物。本研究秋季采集的大气PM_{2.5}样品中，镉、汞和铅的含量为3.73、4.61、56.24 ng/m³，均低于GB 3095—2012中的参考限值（分别为0.005、0.05、0.5 μg/m³）；铬、砷的含量为25.92、10.72 ng/m³，则超出了国家标准（分别为0.000 025、0.006 μg/m³）；镍、锰的含量分别为5.03、143.01 ng/m³，均低于WHO的标准^[12]（分别为25、150 ng/m³，国标中未给出镍、锰的限值）。除镍和铍外，其余11种金属元素的含量均为冬季>秋季，这可能与冬季采暖燃煤量大有关。在12种元素中，铅含量冬季比秋季高出2倍，这可能是冬季大气扩散能力差所致。

富集因子是定量评价元素的污染程度与污染来源的重要指标。本研究中，汞的富集因子>2，为中度富集，2级污染；其他元素的富集因子均<1，认为没有富集，主要来源于土壤颗粒。因此，对于道路扬尘要勤洒水，而施工建筑的地方，要采取相应的措施，

如将土用布盖住，以避免扬尘污染。

美国环境保护署在1976年首先公布了可疑致癌物的风险评价准则，将污染物分为致癌物和非致癌物。本研究中，砷、镉、铬、镍为致癌物，铅、汞、锰为非致癌物。上海的研究表明，大气PM_{2.5}中致癌重金属对成年男性、成年女性、儿童青少年的健康风险大小顺序为成年男性>成年女性>儿童^[7]，与本研究研究结果相同。通常情况下，儿童对大气中的PM_{2.5}更为敏感，本次健康风险评价中主要考虑了空气中有害物质的含量和呼吸量等因素，所以得出成年男性的健康风险最大的结论。

该市秋冬季大气PM_{2.5}中致癌污染物的风险高于非致癌污染物，其风险水平基本相差2~4个数量级。其中，在致癌污染物中尤以砷和铬的年均超额危险度水平最高，表明该市秋冬季大气PM_{2.5}中砷和铬对人体健康的潜在危害最大，故应该对于铬和砷相关排放企业进行重点督查，以降低铬和砷对机体的损伤。

本研究在评价金属元素对人体的健康风险时，参考的数据有限，评价结果尚存不确定性。首先，人群暴露时间不可能全天均在室外，应该有一段时间是在室内，而本研究并未监测室内空气PM_{2.5}中金属元素的含量，因此对评价结果有一定影响；其次，目前国

内尚无较完整的暴露参数数据库,本研究采用美国环境保护署的暴露参数推荐值,不同人群的差异性并未纳入计算范畴,因此计算结果存在一定误差^[13];最后,采样点的不同会对研究结果产生较大影响,本研究将采样点设置在学校区域,空气相对清洁,若要更全面地对PM_{2.5}中金属元素进行健康风险评价,可通过增加采样点来实现。

参考文献

- [1] 闫斌峰,曹丽珍.天津市PM_{2.5}中典型重金属元素危害评估[J].环境科学与技术,2014,37(6N):210-211.
- [2] CHEN LW, LOWENTHAL DH, WATSON JG, et al. Toward effective source apportionment using positive matrix factorization: experiments with simulated PM_{2.5} data[J]. J Air Waste Manag Assoc, 2010, 60(1): 43-54.
- [3] 陶俊,张仁健,段菁春,等.北京城区PM_{2.5}中致癌重金属季节变化特征及其来源分析[J].环境科学,2014,35(2):411-417.
- [4] 张智胜,陶俊,龙颖贤,等.成都城区PM_{2.5}中有害微量元素的污染特征[J].中国科学院大学学报,2014,31(3):426-430,438.
- [5] 郭海全,马忠社,郝俊杰,等.冀东土壤地球化学基准值特征及研究意义[J].岩矿测试,2007,26(4):281-286.
- [6] 姬亚芹,朱坦,冯银厂,等.用富集因子法评价我国城市土壤风沙尘元素的污染[J].南开大学学报(自然科学版),2006,39(2):94-99.
- [7] 中华人民共和国教育部.2010年国民体质监测公报[EB/OL]. [2018-07-19]. <http://www.moe.edu.cn/ewebeditor/uploadfile/2011/09/02/20110902162148742.pdf>.
- [8] United States Environmental Protection Agency. Exposure Factors Handbook 2011 Edition (Final Report)[EB/OL]. [2018-07-19]. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recorddisplay.cfm?deid=236252>.
- [9] 国家卫生和计划生育委员会.关于《2015年我国卫生和计划生育事业发展统计公报》有关数据的说明[EB/OL]. (2016-07-20)[2018-06-11]. <http://www.nhfp.gov.cn/guihuaxxs/s10742/201607/573fe91db64b45d3add70429b8680775.shtml>.
- [10] 杜金花,张宜升,何凌燕,等.深圳某地区大气PM_{2.5}中重金属的污染特征及健康风险评价[J].环境与健康杂志,2012,29(9):838-840.
- [11] 费勇,胡奇丰,戚伟华,等.南太湖地区湖州市大气PM_{2.5}中多环芳烃的研究——污染现状和人体暴露健康风险评价[J].环境保护科学,2015,41(3):113-117.
- [12] World Health Organization. Air quality guidelines for Europe [M]. 2nd ed. Copenhagen: WHO Regional Publication, 2000.
- [13] 段小丽,黄楠,王贝贝,等.国内外环境健康风险评价中的暴露参数比较[J].环境与健康杂志,2012,29(2):99-104.

(收稿日期:2017-11-16;录用日期:2018-05-09)

(英文编辑:汪源;编辑:陶黎纳,汪源;校对:王晓宇)

【告知栏】

《环境与职业医学》杂志主页网址变更公告

尊敬的各位用户:

原《环境与职业医学》杂志官方主页地址 www.jeom.scdc.sh.cn:8081 已停止使用。

从2018年1月1日起,杂志主页地址变更为 www.jeom.org。

所致不便,敬请谅解。

请留意我们的主页地址变更情况,以便及时追踪稿件信息或投稿。

如有任何疑问,欢迎与我们联系。

E-mail: jeom@scdc.sh.cn

《环境与职业医学》编辑部