

济南市主城区大气PM_{2.5}中重金属污染特征及评价

高衍新, 隋少峰, 孔凡玲, 王燕, 王国玲, 邵立君

山东省疾病预防控制中心职业与环境卫生监测评价所, 山东 济南 250014

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19304

摘要:

[背景] PM_{2.5}作为雾霾中的重要组成部分已引起全社会的广泛关注。对北方城市采暖期和非采暖期PM_{2.5}中重金属成分来源、污染特征分析及污染程度的评价,有助于政府部门采取相关干预措施,改善空气质量,保护人民身体健康。

[目的] 分析济南市主城区采暖期及非采暖期大气PM_{2.5}中重金属污染特征,并对不同时期污染程度、潜在生态风险进行评价。

[方法] 收集济南市主城区2016—2017年环保部监测的PM_{2.5}质量浓度数据,在城区2个监测点每月采集PM_{2.5}样品,采用电感耦合等离子体质谱法分析样品中10种重金属元素[锑(Sb)、铅(Pb)、砷(As)、锰(Mn)、汞(Hg)、镉(Cd)、镍(Ni)、铬(Cr)、硒(Se)、铊(Tl)]的含量,采用富集因子法、地累积指数法和潜在生态风险指数法对采暖期和非采暖期PM_{2.5}的来源、污染程度和潜在生态风险进行评价。

[结果] 该城区2016—2017年PM_{2.5}日均浓度范围为10.1~331.6 μg/m³。共采集PM_{2.5}样品354份,其中采暖期134份,非采暖期220份。经检测分析,除Be、Ni和Cr外,其他重金属浓度均为采暖期高于非采暖期。富集因子法的分析结果显示,除Be、Ni和Cr外,其他研究元素均存在人为源污染。采暖期,Sb、Cd、Pb、Se、Tl、As元素的富集因子[M(范围)]分别为98.6(72.6~121.0)、261.8(193.8~367.1)、55.5(41.9~69.5)、587.7(441.6~756.9)、28.6(22.1~37.0)、14.6(9.6~22.4);非采暖期,以上元素的富集因子分别为87.8(61.5~111.6)、228.5(140.0~350.9)、45.0(32.5~57.6)、659.6(495.6~853.5)、29.3(20.0~41.0)、16.0(10.6~22.9)。Cd、Sb、Pb、Mn均存在一定程度的污染,其在采暖期污染程度均大于非采暖期。Cd的潜在生态危害程度为强,As、Cr、Pb、Ni的潜在生态风险程度属于轻微,PM_{2.5}中重金属的综合潜在风险危害为强。

[结论] 济南市主城区PM_{2.5}污染水平仍处于较高水平,重金属污染较严重。采暖期PM_{2.5}中部分重金属的富集程度、污染程度以及生态危害程度比非采暖期严重,对该环境下的人群健康具有一定影响。

关键词: PM_{2.5}; 重金属; 富集因子; 地累积指数; 潜在生态风险指数

Characteristic analysis and evaluation of heavy metal pollution in atmospheric PM_{2.5} in main urban area of Jinan City GAO Yan-xin, SUI Shao-feng, KONG Fan-ling, WANG Yan, WANG Guo-ling, SHAO Li-jun (Division of Occupational and Environmental Monitoring and Assessment, Shandong Center for Disease Control and Prevention, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract:

[Background] PM_{2.5} as an important part of haze has attracted extensive attention from the whole society. Analyzing the sources, pollution characteristics, and pollution degrees of heavy metal components in PM_{2.5} in northern cities during heating and non-heating periods can help relevant government departments take intervention measures to improve air quality and protect people's health.

[Objective] This study analyzes the characteristics of heavy metal pollution in atmospheric PM_{2.5} during heating and non-heating periods in main urban area of Jinan, and evaluates the pollution degrees and potential ecological risks in different periods.

[Methods] The data of atmospheric PM_{2.5} level in main urban area in Jinan were collected from 2016 to 2017. Two air monitoring sites were set to collect the samples of PM_{2.5} every month.

基金项目

山东省医药卫生科技发展计划项目(2017WS295)

作者简介

高衍新(1982—),男,硕士,主管医师;
E-mail: gyx300@163.com

通信作者

隋少峰, E-mail: shaofengsui@163.com

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-05-07

录用日期 2019-08-29

文章编号 2095-9982(2019)11-1042-07

中图分类号 R122.7

文献标志码 A

引用

高衍新, 隋少峰, 孔凡玲, 等. 济南市主城区大气PM_{2.5}中重金属污染特征及评价[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(11): 1042-1048.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19304

Funding

This study was funded.

Correspondence to

SUI Shao-feng, E-mail: shaofengsui@163.com

Competing interests None declared

Received 2019-05-07

Accepted 2019-08-29

To cite

GAO Yan-xin, SUI Shao-feng, KONG Fan-ling, et al. Characteristic analysis and evaluation of heavy metal pollution in atmospheric PM_{2.5} in main urban area of Jinan City[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(11): 1042-1048.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19304

Ten metal elements were detected by inductively coupled plasma-mass spectrometry, including Sb, Pb, As, Mn, Hg, Cd, Ni, Cr, Se, and Tl. The sources, pollution degrees, and ecological risks of heavy metals in ambient PM_{2.5} during heating period and non-heating period were evaluated using enrichment factor (EF), index of geo-accumulation (I_{geo}), and potential ecological risk index (RI).

[Results] The daily PM_{2.5} concentrations ranged from 10.1 to 331.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the main urban area during 2016–2017. A total of 354 PM_{2.5} samples were collected, including 134 samples in heating period and 220 samples in non-heating period. Except Be, Ni, and Cr, the concentrations of the other heavy metals in heating period were higher than the concentrations in non-heating period. By enrichment factor method, except Be, Ni, and Cr, the other heavy metal pollution was from anthropogenic sources. The EF [M (range)] of Sb, Cd, Pb, Se, Tl, and As were 98.6 (72.6–121.0), 261.8 (193.8–367.1), 55.5 (41.9–69.5), 587.7 (441.6–756.9), 28.6 (22.1–37.0), and 14.6 (9.6–22.4) in heating period, and 87.8 (61.5–111.6), 228.5 (140.0–350.9), 45.0 (32.5–57.6), 659.6 (495.6–853.5), 29.3 (20.0–41.0), and 16.0 (10.6–22.9) in non-heating period, respectively. The ambient air in the target area was generally polluted by Cd, Sb, Pb, and Mn, and the pollution degrees were higher in heating period than in non-heating period. The potential ecological risk of Cd was high, and the risks of As, Cr, Pb, and Ni were low. The integrated ecological risk of all heavy metals in PM_{2.5} was graded as severe.

[Conclusion] PM_{2.5} pollution and heavy metal pollution are serious in the main urban area of Jinan. The enrichment, pollution, and ecological risk levels of some heavy metals in PM_{2.5} are higher in heating period than in non-heating period, which would have adverse health impacts.

Keywords: PM_{2.5}; heavy metal; enrichment factor; index of geo-accumulation; potential ecological risk index

随着我国工业化、城市化的推进,以及人们健康意识的提高,城市环境空气质量逐渐引起了社会大众越来越多的关注。工业生产、机动车尾气、燃煤取暖和建筑施工等人为因素会产生大量颗粒物。空气中的细颗粒物(particulate matter, PM_{2.5})因其粒径小、在空气中悬浮时间长^[1]、对人体健康危害大^[2]等特征成为近年来研究的热点。

PM_{2.5}污染损害人群健康的重要物质基础之一是其中的重金属成分。重金属附着在PM_{2.5}上,不易降解,且会伴随着呼吸进入人体并在体内累积,从而对人体产生健康损害^[3-4],其中多种重金属还可能存在协同作用^[5]。美国1990年《空气清洁修正法案》列出了188种有害空气污染物,其中含锑(Sb)、铅(Pb)、砷(As)、锰(Mn)、汞(Hg)、镉(Cd)、镍(Ni)、铬(Cr)、硒(Se)等多种重金属^[6-7]。美国毒物与疾病登记署将As、Cd、Cr、Hg、Ni、Pb等重金属列为致癌物质^[8]。因此,评价PM_{2.5}中重金属的污染程度对保护人群健康具有一定的现实意义。

济南市为山东省省会,是典型的北方城市,同时也是全省的政治、经济、文化中心,主城区内人口超过300万。大气中PM_{2.5}一直处于较高水平,尤其在每年11月15日至次年3月15日的采暖期,PM_{2.5}浓度更高,成分更复杂,对人群健康危害更加严重^[9]。既往文献^[10-11]报道了PM_{2.5}对人群健康影响和PM_{2.5}中多环芳烃季节变化特征及对人群健康风险的研究结果,但少见有关市区大气PM_{2.5}中重金属元素在不同采暖季节分布特征及其污染程度的评价研究。

本研究收集了2016—2017年济南市主城区内环保部门发布的监测站点PM_{2.5}浓度数据,并采集

了PM_{2.5}样本,比较采暖期与非采暖期两个不同时期PM_{2.5}中重金属的浓度差异特征以及各成分比例变化特征,采用富集因子法、地累积指数法和潜在生态风险指数法对重金属污染程度进行评价。

1 材料与方法

1.1 PM_{2.5}采样点设置

PM_{2.5}自监测的采样点分别设置在济南市历城区和市中区的环保监测点2 km范围内的两所小学校园内。学校周围是居住区、商业区和市政交通道路,能够代表一般城区常见的环境状况。采样点设在校园内教学楼的屋顶平台上。屋顶平台离地面15 m。学校周围3 km内无大型工业企业。

1.2 PM_{2.5}数据收集与样品采集

收集2016—2017年济南市主城区环保监测站点PM_{2.5}日均浓度的监测数据。在PM_{2.5}自监测采样点采集每月10—16日及重污染天气[空气污染指数(air quality index, AQI) >200]条件下的PM_{2.5}样品进行重金属含量分析。使用石英滤膜(沃特曼公司,英国)及TH-150F型中流量PM_{2.5}采样器(武汉天虹仪表有限责任公司,中国)采集环境空气中的PM_{2.5},采样流量100 L/min,每天采样一次,每次采样20~24 h。滤膜在采样前、后保存在恒稳恒湿箱中,平衡后用万分之一电子天平(日本岛津公司,ATX224型)(感量0.01 mg)对滤膜进行称量。2016年1月1日—2017年12月31日期间采样,共采集样品354份。

1.3 PM_{2.5}中重金属测定

采用电感耦合等离子体质谱法测定样品中重金属元素[Sb、As、Cd、Cr、Mn、Ni、Pb、Se、铍(Be)、铊(Tl)]

含量。石英纤维滤膜样品经 5% HNO₃ 超声浸提, 浸提液经离心后提取上清液, 稀释定容后制备成测试样备用。采用电感耦合等离子体质谱仪测定测试样中各重金属元素的含量。样品分析的同时, 作空白试验, 按与样品测定相同的步骤, 检查分析过程中是否有污染。

1.4 重金属污染源分析

采用富集因子法进行污染物来源分析。富集因子法是表示气溶胶中的某种元素相较于地壳表层相应元素富集程度的一种方法^[12], 此方法通过双重归一化处理数据^[13], 根据其比值可以判断环境介质中某种元素来自人为源还是自然源。富集因子法计算结果以富集系数 (enrichment factor, EF) 表示, 计算公式为 $EF_i = (C_i/C_{ref}) / (B_i/B_{ref})$, 其中, C_i 代表研究元素质量浓度, C_{ref} 代表参比元素质量浓度, B_i 代表研究元素背景值, B_{ref} 代表参比元素背景值。铝 (Al) 因其在地壳中性质稳定且含量丰富, 不易受到外界污染物的影响, 被选择为参比元素。元素背景值均采用济南市土壤元素背景值^[14]。 $EF < 1$, 表示该元素没有富集, 主要来源于自然源; $1 \leq EF < 2$, 表示该元素存在轻微富集; $2 \leq EF < 5$, 表示该元素中度富集; $5 \leq EF < 20$, 则表示该元素显著富集; $20 \leq EF < 40$, 表示富集程度强, 因人为污染而被富集; $EF \geq 40$, 则污染程度极强, 表示污染主要来自人为源。

1.5 重金属污染程度评价

应用地累积指数 (index of geo-accumulation, I_{geo}) 法^[15] 评价重金属污染程度。地累积指数法是比较 PM_{2.5} 中重金属含量和土壤背景浓度来评估 PM_{2.5} 中重金属的污染程度。计算公式为 $I_{geo} = \log_2 (C_n/k \times B_n)$, 其中, C_n 为 PM_{2.5} 中重金属元素 n 的浓度 (mg/m³), B_n 为元素 n 的土壤背景值 (mg/kg), k 为因成岩运动可能影响背景值变动而设的系数, 一般取值 1.5^[16-17]。污染程度分级见表 1^[18]。

表 1 地累积指数法 I_{geo} 分级

I_{geo} 分级	I_{geo} 值	污染程度
0	≤ 0	无
1	>0 且 ≤ 1	轻度
2	>1 且 ≤ 2	中度
3	>2 且 ≤ 3	中度-严重
4	>3 且 ≤ 4	严重
5	>4 且 ≤ 5	严重-极重
6	>5	极重

1.6 重金属潜在风险评价

应用潜在生态风险指数法^[19] 评价重金属潜在风

险, 评价指标为风险指数 (risk index, RI)。潜在生态风险指数法根据不同重金属的性质和环境特点, 将重金属的生态效应、环境效应和毒理学相互关联, 是常用的评价重金属污染程度的方法之一。计算公式^[20] 为 $RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_i \times P_i = \sum_{i=1}^n [T_i \times (C_i/B_i)]$, 其中, RI 为 PM_{2.5} 中多种重金属的综合潜在生态风险指数; E_i 为 PM_{2.5} 中重金属 i 单项潜在生态风险指数, T_i 为重金属 i 的毒性系数, P_i 为重金属 i 的污染指数。 C_i 和 B_i 分别为重金属 i 的实测值和背景含量 (mg/kg)。潜在生态风险评价等级划分见表 2^[21-22]。As、Cd、Cr、Pb 和 Ni 的毒性系数分别为 10、30、2、5 和 5^[23], 其他重金属无毒性系数, 不作评价。

表 2 潜在生态风险评价等级

E_i	危害程度	RI	危害程度
<40	轻微	<150	轻微
≥ 40 且 <80	中	≥ 150 且 <300	中等
≥ 80 且 <160	较强	≥ 300 且 ≤ 600	强
≥ 160 且 <320	强	>600	极强
≥ 320	极强		

1.7 统计学分析

将收集到的环保监测站点 PM_{2.5} 逐日数据与 PM_{2.5} 自监测数据进行匹配, 选择与自监测时间一致的当日环保数据, 用于环保监测数据与自监测数据的相关性及差异性分析。采用 R3.5.2 软件对数据进行统计分析, 正态分布的数据以均值 \pm 标准差 ($\bar{x} \pm s$) 表示, 两独立样本的比较使用 t 检验, 连续变量的一致性采用组内相关系数 (intra-class correlation coefficient, ICC) 进行判定; 非正态分布的数据结果以 $M (P_{25}, P_{75})$ 表示, 两独立样本的比较使用秩和检验 (Mann-Whitney U 检验)。采用 EXCEL 进行图表绘制。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 济南市主城区 PM_{2.5} 质量浓度分布特征

2016—2017 年济南市城区范围内 PM_{2.5} 最低浓度为 10.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最高浓度为 331.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。两年 PM_{2.5} 浓度均值分别为 72.2、61.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 高于 GB 3095—2012 《环境空气质量标准》规定的二级标准 (年平均浓度 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。PM_{2.5} 日均浓度在 2016 年、2017 年分别有 138 d 和 94 d 超过标准限值 (75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 且 2017 年 PM_{2.5} 日均浓度超标率 (25.8%) 低于 2016 年日均浓度超标率 (37.7%) ($\chi^2=12.05$, $P=0.001$)。见图 1。

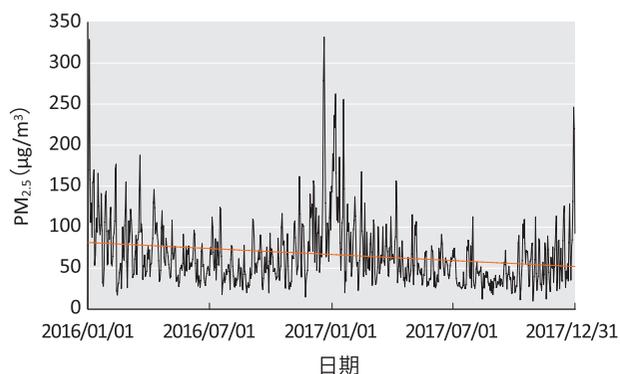


图1 济南市主城区2016—2017年PM_{2.5}日均质量浓度分布

将PM_{2.5}环保监测数据与自监测数据进行逐日匹配,共匹配179对数据,日均浓度值分别为(69.4±47.4)、(76.9±39.6) µg/m³,且浓度差异无统计学意义($P>0.05$)。二者进行一致性检验后发现,二者具有较好的一致性 [$ICC=0.908$ (95%CI : 0.887~0.932), $P<0.05$],且二者浓度均值差异无统计学意义。以上统计分析结果说明自监测PM_{2.5}数据与环保监测站点监测PM_{2.5}数据一致性好。

2.2 PM_{2.5}中重金属元素分布特征

10种重金属元素占PM_{2.5}总质量的0.008%~0.770%,采暖期、非采暖期质量浓度分布见表3。除Be、Ni外,其余重金属元素在采暖期与非采暖期浓度均存在差异(均 $P<0.05$),其中采暖期Cr的浓度低于非采暖期,其他元素浓度均为采暖期高于非采暖期。

表3 济南市主城区2016—2017年PM_{2.5}中10种重金属质量浓度分布 [M (P_{25} , P_{75}), ng/m³]

重金属元素	采暖期 (n=134)	非采暖期 (n=220)	Z	P
Sb	3.439 (2.249, 5.265)	2.181 (1.287, 3.595)	-5.49	<0.001
As	6.241 (4.122, 9.751)	4.709 (3.476, 7.470)	-3.46	0.001
Be	ND	ND	—	—
Cd	1.812 (1.230, 2.541)	0.977 (0.473, 2.087)	-5.47	<0.001
Cr	5.334 (4.358, 7.695)	6.136 (4.645, 10.821)	-2.33	0.020
Pb	62.460 (40.875, 99.884)	34.801 (20.893, 60.385)	-6.64	<0.001
Mn	27.494 (19.930, 42.310)	20.720 (12.310, 31.087)	-4.78	<0.001
Ni	1.954 (1.447, 2.697)	1.887 (1.134, 2.868)	-1.29	0.196
Se	4.954 (3.433, 8.902)	4.275 (2.692, 5.971)	-3.80	<0.001
Tl	0.819 (0.533, 1.224)	0.679 (0.340, 1.088)	-2.64	0.008

[注] ND: 未检出。

2.3 PM_{2.5}中重金属来源分析

如表4所示: Sb、Cd、Pb、Se富集因子在采暖期及非采暖期均大于40,属于极强富集,说明其来源于严重的人为污染; Tl、Mn属于强富集,As为显著富集,说明Tl、As、Mn受人为影响大; Cr在采暖期属于轻微富集,在非采暖期属于中度富集, Ni在采暖期及非采

暖期均属于轻微富集,说明Cr、Ni主要来源于自然,受人为影响较小; Be显示为未富集,主要来源于自然源。

表4 PM_{2.5}中重金属元素的富集因子

重金属元素	采暖期 EF (n=134)		非采暖期 EF (n=220)		Z	P
	M	范围	M	范围		
Sb	98.6	72.6~121.0	87.8	61.5~111.6	-2.56	0.010
As	14.6	9.6~22.4	16.0	10.6~22.9	-0.92	0.357
Be	0.2	0.1~0.3	0.3	0.2~0.4	-3.37	<0.01
Cd	261.8	193.8~367.1	228.5	140.0~350.9	-2.99	<0.01
Cr	1.7	1.2~2.7	3.0	1.8~5.5	-6.09	<0.01
Pb	55.5	41.9~69.5	45.0	32.5~57.6	-4.59	<0.01
Mn	25.1	17.4~32.9	23.6	16.3~31.2	-0.34	0.239
Ni	1.5	1.1~2.1	1.8	1.3~2.9	-3.95	<0.01
Se	587.7	441.6~756.9	659.6	495.6~853.5	-2.08	0.037
Tl	28.6	22.1~37.0	29.3	20.0~41.0	-0.90	0.363

[注] EF: 富集因子。

2.4 PM_{2.5}中重金属污染程度评价

由表5重金属的平均污染指数可知,采暖期PM_{2.5}中重金属污染程度依次为Se>Cd>Sb>Pb>Be=Cr=Ni=As=Tl;非采暖期为Se>Cd>Sb>Pb=Be=Cr=Ni=As=Tl。从重金属污染程度分析,采暖期及非采暖期Se均为严重污染; Cd在采暖期、非采暖期分别为中度-严重污染、中度污染; Sb、Mn在采暖期、非采暖期分别为中度污染、轻度污染; Pb在采暖期为轻度污染,非采暖期为无污染; As、Be、Cr、Ni、Tl在采暖期和非采暖期均无污染。采暖期Cd、Sb、Pb、Mn污染程度均大于其非采暖期。

表5 PM_{2.5}中重金属污染程度

重金属元素	采暖期 (n=134)			非采暖期 (n=220)		
	I_{geo} 范围	I_{geo} 均值	污染程度	I_{geo} 范围	I_{geo} 均值	污染程度
Sb	-5.01~3.85	1.22	中度	-5.01~3.62	0.56	轻度
As	-5.57~0.84	-1.44	无	-5.57~0.38	-1.84	无
Be	-8.29~-5.16	-7.53	无	-8.87~-2.97	-7.70	无
Cd	-4.09~5.59	2.74	中度-严重	-4.09~5.77	1.90	中度
Cr	-5.24~-2.45	-4.29	无	-5.42~-0.79	-4.10	无
Pb	-7.25~2.40	0.41	轻度	-7.25~2.86	-0.39	无
Mn	-3.59~1.89	1.12	中度	-4.34~1.44	0.76	轻度
Ni	-7.71~-2.15	-4.70	无	-6.70~-1.72	-4.82	无
Se	0.20~7.47	3.99	严重	0.20~5.83	3.47	严重
Tl	-6.25~1.61	-0.57	无	-6.25~2.10	-0.99	无

2.5 PM_{2.5}中重金属潜在生态风险评价

由表6可见,PM_{2.5}中重金属Cd的单项潜在生态风险指数大于160且小于320,危害程度属于强,As、Cr、Pb、Ni的单项潜在生态风险指数小于40,生态危害属于轻微程度。PM_{2.5}中重金属RI=321.37,综合潜在生态风险危害为强。

表6 PM_{2.5}中重金属元素潜在生态风险指数

重金属元素	单项潜在生态风险指数 (<i>E_i</i>)	
	<i>M</i>	范围
As	6.08	4.16~9.09
Cd	304.89	147.69~523.86
Cr	0.19	0.15~0.32
Pb	9.86	5.39~15.25
Mn	0.048	0.001~0.195
Ni	0.35	0.24~0.52
综合潜在生态风险指数 (<i>R_I</i>)	321.37	

[注] Sb、Be、Se、Tl 无毒性系数，暂不作评价。

3 讨论

济南市主城区2017年的PM_{2.5}质量浓度较2016年有下降趋势，且达标天数增加，这与当地政府部门近年来采取一系列环保措施有关^[24-26]。这一结果与张文娟^[27]、尹承美^[28]、孙湛^[29]等对济南市所做的大气PM_{2.5}质量浓度研究一致，其浓度呈现逐年下降趋势。这一研究结果说明各级政府出台的针对大气污染防治的政策、措施，对提高空气质量、降低PM_{2.5}污染起到了积极作用。

有关研究通过相关性分析、聚类分析等手段发现，大气气溶胶粒子中重金属来源主要为工业排放、化石燃料燃烧、汽车尾气、道路扬尘及垃圾焚烧等^[30-31]。其中：Sb主要来自燃煤排放^[32]；As可作为燃料燃烧的标志，常被作为燃煤排放的示踪元素^[33-34]；Cd来源广泛，包括燃煤、燃油、工业废气、垃圾焚烧和机动车尾气等^[35]；Pb是机动车排放的重要标志^[36]；Ni是表征石油燃烧的重要元素^[37]；Se与燃煤、钢铁冶金和机械制造有关^[38]；Tl主要来源于动力工业和机电工业污染^[39]；Cr来源主要为机动车尾气排放、地面扬尘及水泥尘^[39-40]。本研究检测PM_{2.5}中10种重金属中Sb、As、Cd、Pb、Mn、Se、Tl在采暖期的质量浓度均高于非采暖期，可能与采暖期工业排放、汽车尾气排放的同时，北方城市冬季供暖期燃煤量的增加以及不利的气象条件有关^[41-42]。采暖期Cr质量浓度低于非采暖期，可能与进入采暖期后野外建筑施工停止，地面扬尘、水泥尘排放减少有关。

济南市主城区内大气PM_{2.5}中重金属污染富集特征研究也表明，除Ni、Be、Cr外，其他元素的富集因子均大于10，受到人为活动影响较大。在采暖期Sb、Cd、Pb、Se的富集因子大于41（属于极强富集），且高于非采暖期。结合PM_{2.5}中重金属元素来源可见，煤炭燃烧、机动车排放是造成采暖期大气PM_{2.5}重金属污染的主要因素。这一结果与国内部分北方城市污染特

征一致，陶俊等^[33]对北京市城区大气研究发现PM_{2.5}中As、Cd、Pb、Se在冬季和春季与大气中NO₂、SO₂浓度具有相关性，提示4种重金属与北京城区燃煤源有关；冯利红等^[43]对天津市采暖期大气PM_{2.5}中重金属的研究表明，采暖期PM_{2.5}中Pb、Se、Sb、Cd等重金属浓度较高。张显等^[44]研究沈阳市大气PM_{2.5}重金属富集特征发现，采暖期EF较高的重金属元素主要来自燃煤、交通污染和工业排放。刁格乐等^[45]研究发现，煤炭燃烧是吉林市大气PM_{2.5}中重金属的主要来源之一。包佳佳等^[46]在研究中列举了交通源PM_{2.5}中一些重金属元素的主要来源，其中Cd可能来源于汽车轮胎磨损和刹车片摩擦，Ni、Pb与机动车燃油燃烧密不可分，Hg、Cr与汽车尾气有关。本研究结果与以上已有研究均证明：除冬季不利气象条件外，人为源（冬季燃煤采暖、机动车尾气排放）对济南市主城区大气中PM_{2.5}重金属污染的贡献较大。

对重金属元素地累积指数法的研究发现采暖期Cd、Sb、Pb的污染程度均高于非采暖期，且污染程度较重；Se在采暖期及非采暖期污染程度均为严重污染，污染程度分析结果与富集因子法研究结果一致，进一步证明采暖期煤炭燃烧加重了环境空气的污染。

由综合潜在生态风险评价可知，Cd有强生态风险，As、Cr、Pb、Ni有轻微生态风险。济南市PM_{2.5}中重金属的综合潜在生态风险为强，主要原因为Cd的单项潜在风险指数较高。潜在生态危害研究的是重金属对环境的生态效应^[47]，该效应是长期潜在的环境生态效应，虽然本研究结果显示Cd有强的单项生态风险，但短期来说不会对人体造成健康影响。Sb、Be、Se、Tl因没有毒性系数，不能用潜在生态风险进行评价，但其潜在生态风险也不应被忽视。

综上所述，济南市主城区内大气PM_{2.5}浓度2017年较2016年有下降趋势，但仍处于较高水平；煤炭燃烧和机动车尾气排放可能是主城区内采暖期大气PM_{2.5}重金属污染的主要来源；济南市主城区大气PM_{2.5}中Se、Cd、Sb、Pb污染严重，存在不同程度的生态风险，应予以重视。

本研究仅选择了济南市主城区内的2个采样点开展监测，且每月采样时间固定为中甸的7d时间，虽然自监测数据与环保数据一致性检验结果较好，但PM_{2.5}浓度及重金属成分代表性可能会与实际存在一定偏差。下一步研究中需继续扩大采样点的覆盖范围，采样时间延长，以明确该城区PM_{2.5}重金属污染

特征。

针对本研究发现的该城区采暖期大气 PM_{2.5} 中重金属主要来源可能为煤炭燃烧和机动车尾气排放的特点, 建议政府加强对燃煤工业锅炉排放的监管, 积极推进煤改气工程, 控制机动车数量, 提倡新能源汽车^[48-49]; 倡导公众绿色出行; 加强空气污染防护的健康宣教工作^[50], 指导公众正确选择和使用口罩及空气净化器。同时, 仍需对不同季节 PM_{2.5} 中重金属进行风险评估, 为污染治理和健康宣教提供技术支持。

参考文献

- [1] 洪志聪, 骆献阳, 蔡成福, 等. 大气细颗粒物对人支气管上皮细胞的活性抑制和炎性作用 [J]. 中南大学学报 (医学版), 2017, 42 (9) : 1042-1047.
- [2] 滕博, 王贺彬, 汪雅芳, 等. 细颗粒物 (PM_{2.5}) 与呼吸系统疾病的关系及机制 [J]. 中国实验诊断学, 2014, 18 (2) : 334-338.
- [3] 任泉仲, 徐立宁, 徐明, 等. 大气细颗粒物导致呼吸系统疾病及相关生物机制的研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2018, 48 (10) : 1260-1268.
- [4] FANG W, YANG Y, XU Z. PM₁₀ and PM_{2.5} and health risk assessment for heavy metals in a typical factory for cathode ray tube television recycling [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47 (21) : 12469-12476.
- [5] 李万伟, 李晓红, 徐东群. 大气颗粒物中重金属分布特征和来源的研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2011, 28 (7) : 654-657.
- [6] 林貽非. 美国清洁空气法 1990 年修正案的要点 [J]. 中国环境监测, 1992, 8 (2) : 63-64.
- [7] 任清泉, 肖纯凌. 不同城市细颗粒物金属元素组成特征及其来源分析研究进展 [C] //2018 环境与健康学术会议——精准环境健康: 跨学科合作的挑战论文汇编. 沈阳, 2018 : 99-100.
- [8] 袁伟明, 冷朋波, 周莉芳, 等. 应用国外两种风险模型评估职业危害的对比研究 [J]. 环境与职业医学, 2015, 32 (1) : 51-55.
- [9] 刘仲, 于志刚, 孙湛, 等. 2013 年济南市采暖季大气细颗粒物污染监测分析 [J]. 环境卫生学杂志, 2015, 5 (6) : 520-524.
- [10] 魏娜娜, 王文瑞, 张晨光, 等. 呼和浩特市两区大气 PM_{2.5} 及其中多环芳烃的分布特征 [J]. 环境与职业医学, 2017, 34 (5) : 410-414.
- [11] 冷朋波, 王爱红, 王群利, 等. 宁波市某城区大气 PM_{2.5} 中 PAHs 源解析及健康风险评估 [J]. 环境与职业医学, 2019, 36 (1) : 73-78.
- [12] 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估 [J]. 环境与职业医学, 2018, 35 (7) : 602-606.
- [13] 李敏, 连晓文, 王静, 等. 广州两城区大气 PM_{2.5} 金属成分的污染特征 [J]. 环境与职业医学, 2016, 33 (7) : 650-656.
- [14] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [15] 赵委托, 陈娟, 胡渭平, 等. 电镀企业周边大气颗粒物 PM_{2.5}、PM₁₀ 和 TSP 中重金属分布特征及健康风险评估 [J]. 生态毒理学报, 2017, 12 (3) : 470-484.
- [16] ÇEVİK F, GOKSU MZ, DERICI OB, et al. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses [J]. Environ Monit Assess, 2009, 152 (1/2/3/4) : 309-317.
- [17] SHAFIE NA, ARIS AZ, ZAKARIA MP, et al. Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments [J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2013, 48 (2) : 182-190.
- [18] 朱兰保, 盛蒂, 戚晓明, 等. 蚌埠市地表灰尘重金属污染特征及潜在生态风险 [J]. 水土保持通报, 2014, 34 (3) : 242-246.
- [19] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (2) : 112-115.
- [20] 李凤英, 彭琴, 杨孟, 等. 南京市北郊冬季大气颗粒物中重金属污染研究 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40 (7) : 173-179.
- [21] 熊佩, 刘迎云. 衡阳市冬春季大气颗粒物中重金属的污染评价 [J]. 中国粉体技术, 2016, 22 (3) : 78-80.
- [22] WU YG, XU YN, ZHANG JH, et al. Evaluation of ecological risk and primary empirical research on heavy metals in polluted soil over Xiaoqinling gold mining region, Shaanxi, China [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20 (4) : 688-694.
- [23] 杨学福, 关建玲, 和莹, 等. 渭河 (陕西段) 表层沉积物重金属污染现状及其潜在风险研究 [J]. 环境科学与管理, 2018, 43 (8) : 176-180.

- [24] 刘晓冉. 浅析济南市大气污染治理思路与措施 [J]. 中共济南市委党校学报, 2018 (1) : 127-128.
- [25] 京津冀及周边地区大气污染防治协作小组办公室. 不信蓝天唤不回——京津冀及周边地区2017年大气污染防治攻坚战成效及经验 [J]. 前线, 2018 (6) : 76-78.
- [26] 张运科. “错峰生产”被列入《山东省大气污染防治条例》 [N]. 中国建材报, 2016-07-16 (01).
- [27] 张文娟, 孙晓艳, 李敏, 等. 济南市空气质量特征及重污染期间PM_{2.5}成分谱分析 [J]. 中国人口·资源与环境, 2018, 28 (S1) : 71-75.
- [28] 尹承美, 褚颖佳, 蔡哲. 济南市PM_{2.5}时空分布特征 [J]. 中国人口·资源与环境, 2017, 27 (S11) : 160-162.
- [29] 孙湛, 刘仲, 张鑫, 等. 济南市空气细颗粒物浓度和金属及类金属元素变化趋势和预测 [J]. 山东大学学报(医学版), 2018, 56 (11) : 123-129.
- [30] DUAN J, TAN J. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China : situation, sources and control policies [J]. Atmos Environ, 2013, 74 : 93-101.
- [31] 宋彦, 金泰虞, PERERA F.P. 化石燃料燃烧对儿童健康的多重威胁 : 空气污染和气候变化的影响 [J]. 环境与职业医学, 2017, 34 (8) : 751-757.
- [32] LOUGH G.C, SCHAUER J.J, PARK J.S, et al. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39 (3) : 826-836.
- [33] 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.
- [34] 曾奇兵, 徐玉艳, 涂成龙, 等. 基于Wnt信号通路探讨氟砷混合暴露的生物暴露限值 [J]. 应用生态学报, 2019, 30 (1) : 37-42.
- [35] 李伟芳, 白志鹏, 史建武, 等. 天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源 [J]. 环境科学研究, 2010, 23 (4) : 394-400.
- [36] 洪也, 马雁军, 李潮流, 等. 沈阳冬季灰霾日大气颗粒物元素粒径分布特征 [J]. 环境科学研究, 2011, 24 (6) : 637-644.
- [37] 陈源, 谢绍东, 罗彬. 成都市大气细颗粒物组成和污染特征分析 (2012—2013年) [J]. 环境科学学报, 2016, 36 (3) : 1021-1031.
- [38] 刘旭辉, 郭建娥, 马利刚, 等. 2016年太原市空气PM_{2.5}中重金属元素来源分析 [J]. 预防医学论坛, 2017, 23 (8) : 564-567.
- [39] 刘彦飞, 于倩, 许丹, 等. 哈尔滨大气PM_{2.5}中人为源元素化学组成特征及来源 [J]. 黑龙江科技学院学报, 2012, 22 (3) : 247-251.
- [40] 郭璇华, 高瑞英, 黄瑞毅, 等. 大气颗粒物中无机元素特性的研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (6) : 49-51.
- [41] 佟霁坤, 陈海婴, 张越. 保定市采暖与非采暖期环境空气质量状况研究 [J]. 环境科学与管理, 2015, 40 (1) : 57-59.
- [42] 韩军彩, 陈静, 钤伟妙, 等. 石家庄市空气颗粒物污染与气象条件的关系 [J]. 中国环境监测, 2016, 32 (2) : 31-37.
- [43] 冯利红, 赵岩, 李建平, 等. 天津市大气重污染天气下细颗粒物中重金属污染特征及健康风险评估 [J]. 中华疾病控制杂志, 2018, 22 (11) : 1164-1167, 1172.
- [44] 张显, 田莎莎, 刘盈盈, 等. 沈阳市采暖期与非采暖期空气PM_{2.5}污染特征及来源分析 [J]. 环境科学, 2019, 40 (3) : 1062-1070.
- [45] 刁格乐, 鲍秋阳, 马玉芹. 东北地区吉林市大气PM_{2.5}中有机物及重金属的污染特征研究 [J]. 东北师大学报(自然科学版), 2018, 50 (3) : 147-156.
- [46] 包佳佳, 李芮, 孙世怡, 等. 交通源PM_{2.5}的化学成分和健康效应研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2018, 35 (1) : 66-72.
- [47] 刘肖, 左书梅, 张莹, 等. 华北某市PM_{2.5}中重金属污染评价 [J]. 山东大学学报(医学版), 2018, 56 (11) : 116-122.
- [48] 韩林洁, 黄俊, 韩新宇, 等. 昆明市典型干季大气PM_{2.5}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.
- [49] 肖俊玲, 刘兴荣, 杨文姣. 中国七城市环境空气质量现状及其与经济的关系 [J]. 环境与职业医学, 2019, 36 (6) : 533-539.
- [50] 刘晓涛, 聂立刚, 甄国新, 等. 北京市某区大气PM_{2.5}中金属元素质量浓度及其来源 [J]. 职业与健康, 2019, 35 (10) : 1389-1392.

(英文编辑: 汪源; 编辑: 龚士洋, 陈姣; 校对: 王晓宇)