DOI：10.19789/j.1004-9398.2023.04.008
文献引用：李玉霞，赵正昱，谷欣，等.运城市不同功能区$PM_{2.5}$中重金属元素的污染特征及健康风险评价[J].首都师范大学学报（自然科学版），2023，44（4）：41-48. LI Y X，ZHAO Z Y，GU X，et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ in different functional areas of Yuncheng City[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2023，44（4）：41-48.

运城市不同功能区$PM_{2.5}$中重金属元素的污染特征及健康风险评价*

李玉霞[1]，赵正昱[2]，谷　欣[2]，张　兰[2]，李杏茹[2**]

（1. 首都师范大学资源环境与旅游学院，北京　100048；2. 首都师范大学化学系分析测试中心，北京　100048）

摘要：为了解运城市大气环境$PM_{2.5}$中重金属的污染特征及其健康风险，在2018年秋冬季分别在运城市城区、工业区和农业区采集$PM_{2.5}$样品，使用湿法微波消解-电感耦合等离子质谱法分析样品中的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb 10种重金属元素的质量浓度，分析$PM_{2.5}$的分布特征和重金属元素的污染特征，并对不同人群（成年男性和女性及儿童）进行健康风险评价。结果表明，运城市城区、工业区和农业区$PM_{2.5}$的平均质量浓度分别为116.59、124.00和86.05 μg/m³；3个区域在非采暖季$PM_{2.5}$的平均质量浓度为74.29、78.75和46.83 μg/m³，在采暖季$PM_{2.5}$的平均质量浓度为134.52、140.54和104.21 μg/m³。在非采暖季，城区、工业区和农业区10种重金属的质量浓度范围分别为0.36~132.41、0.40~119.42、0.81~66.59 ng/m³；在采暖季，城区、工业区和农业区10种重金属的质量浓度范围分别为0.45~278.19、0.57~336.85和0.43~144.18 ng/m³。$PM_{2.5}$的质量浓度表现为采暖季高于非采暖季，在空间上由高到低排序分别为城区、工业区、农业区。大部分重金属的质量浓度呈现出采暖季高于非采暖季。健康风险评估结果表明，运城市大气$PM_{2.5}$中重金属污染的非致癌风险较小，致癌风险主要是As、Cr、Cd和Co，对不同人群的致癌风险排序由高到低分别为成年男性、成年女性、儿童。

关键词：$PM_{2.5}$；重金属；浓度水平；污染特征；健康风险
中图分类号：X513　　**文献标识码**：A

Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ in different functional areas of Yuncheng City*

LI Yuxia[1]，ZHAO Zhengyu[2]，GU Xin[2]，ZHANG Lan[2]，LI Xingru[2**]

（1. College of Resource Environment and Tourism，Capital Normal University，Beijing　100048；2. Department of Chemistry，Analytical and Testing Center，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：In order to understand the pollution characteristics and health risks of heavy metals in $PM_{2.5}$ in the atmospheric environment of Yuncheng City，$PM_{2.5}$ samples were collected in urban，industrial and agricultural areas of Yuncheng City in the autumn and winter of 2018. Mass concentrations of 10 heavy

收稿日期：2022-08-22
* 生态环境部大气重污染成因与治理攻关项目（DQGG202110）
** 通信作者：lixr@cnu.edu.cn

metal elements such as V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb in samples were analyzed by wet microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry, and the distribution characteristics of $PM_{2.5}$ and pollution characteristics of heavy metal elements were analyzed. Health risk assessments were also made for different populations (adult males, adult females and children). The results showed that the mean values of $PM_{2.5}$ in urban, industrial and agricultural areas were 116.59, 124.00 and 86.05 μg/m^3, respectively. The mass concentrations of $PM_{2.5}$ in the three areas are 74.29, 78.75 and 46.83 μg/m^3 in the non-heating season, and 134.52, 140.54 and 104.21 μg/m^3 in the heating season. In the non-heating season, the mass concentrations of 10 kinds heavy metals in urban, industrial and agricultural areas were 0.36 to 132.41, 0.40 to 119.42 and 0.81 to 66.59 ng/m^3, respectively. During the heating season, the mass concentrations of 10 kinds heavy metals in urban, industrial and agricultural areas were 0.45 to 278.19, 0.57 to 336.85 and 0.43 to 144.18 ng/m^3, respectively. The mass concentration of $PM_{2.5}$ in heating season is higher than that in non-heating season, and it is the highest in urban area, followed by industrial area and agricultural area. The mass concentration of most heavy metals was higher in the heating season than in the non-heating season. The results of health risk assessment showed that the non-carcinogenic risk of heavy metal pollution in atmospheric $PM_{2.5}$ in Yuncheng City was small, and the carcinogenic risk was mainly As, Cr, Cd and Co. The ranking of carcinogenic risk for different populations was the highest for adult males, followed by adult females and children were the last.

Keywords: $PM_{2.5}$; heavy metals; concentration level; pollution characteristics; health risks

CLC: X513 **DC**: A

0 引 言

$PM_{2.5}$是指空气动力学当量直径≤2.5 μm的细颗粒物,具有体积小、比表面积大和活性强等特点,能够吸附大量金属元素[1]。而吸附了大量重金属的$PM_{2.5}$可通过呼吸道进入人体,并在肺部沉积,当沉积量达到一定阈值时,会对人体造成不可逆损伤[2-4]。

目前已有诸多学者对国内大气$PM_{2.5}$中重金属的质量浓度水平、污染特征和健康风险评价等进行了相关研究:秦贱荣等[5]对2018年南宁市城区大气$PM_{2.5}$中8种重金属污染特征及其健康风险进行相关研究,结果表明$PM_{2.5}$中重金属质量浓度分布有明显时间特征,As、Pb和Cu在冬季的质量浓度高于其他季节,Cd、Hg、As和Cu在春季和冬季的质量浓度高于夏季和秋季;李慧明等[6]分析了2016年12月—2017年10月南京市$PM_{2.5}$中12种金属元素质量浓度的季节差异、来源和风险评估,表明Mn的非致癌风险最高、Cr的致癌风险最高,研究范围内的所有金属对儿童和成人的总致癌风险均在可接受水平内;李萍等[7]对兰州市2010年6月—2011年5月不同功能区大气降尘中8种重金属的污染程度和致癌风险进行研究分析,表明大气降尘重金属在2010年10月—2011年3月的污染相对严重,降尘中的Cr、Cd和Ni通过呼吸途径不具有致癌风险,儿童的非致癌风险大于成人。

目前针对运城市$PM_{2.5}$中重金属元素研究较少,文献研究数据更新不够及时,该市不同功能区$PM_{2.5}$中重金属元素的质量浓度水平、污染特征尚不清晰。本研究拟对运城市不同功能区大气$PM_{2.5}$中10种重金属的质量浓度水平、污染特征进行分析,并进行健康风险评估,以期为运城市$PM_{2.5}$中重金属污染风险评价和有效防控提供理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和耗材

65%HNO_3购自美国默克公司,37%HCl购自美国默克公司,30%HF购自美国默克公司,以上试剂纯度均为分析纯;内标溶液(Part #5183-4680)购自美国安捷伦公司;石英滤膜和聚四氟乙烯滤膜购自美国颇尔公司。实验用水均为超纯水。

1.2 仪器

使用菲奇工贸有限公司生产的TH-16A型四通道大气颗粒物智能采样仪采集大气样品;使用德国

赛多利斯公司生产的BP211D型号的电子天平称样品质量,精密度0.01 mg;使用天津泰斯特仪器有限公司生产的AT-300型号恒温恒湿箱进行滤膜恒温恒湿处理;使用美国CEM公司生产的MARS 6高通量密闭微波消解仪进行样品消解;使用美国安捷伦公司生产的8800型号电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行金属元素含量分析;使用德国颇尔公司生产的超纯水仪制备超纯水。

1.3　采样点布置

为最大程度避免点源污染,如地面扬尘等,采样点的布置要求:采样点500 m范围内无局部地区污染排放源(如工厂、烟囱和车辆停放点等),无直接的人类活动干扰,基本能够代表所在城市的大气环境状况,采样进气口能自由收集到水平方向360°范围内的气流,采样装置与周围植被的距离>50 m。在运城市设立了技校、河津市政府和绛县环保局3个手工监测站点,分属城区、工业区和农业区,采样点位置及环境特征列于表1。

1.4　样品采集

采样前,将聚四氟乙烯滤膜在恒温恒湿箱中平衡24 h,称质量,放在膜盒中备用。

采样的起始日期2018年10月15日,终止日期为2019年1月14日,每天采样1次(每日9:00—次日8:00),每次采集23 h。非采暖季为2018年10月15日—11月14日,采暖季为2018年11月15日—2019年1月14日。

采样后,将聚四氟乙烯滤膜放入恒温恒湿箱中平衡24 h,称质量,然后放入膜盒并置于冰箱(−18 ℃)避光保存,待测。

1.5　样品消解

切取1/2面积的采样恒温恒湿后聚四氟乙烯薄膜放入消解罐中,依次加入4.50 mL HNO_3、1.50 mL HCl和0.25 mL HF,密封后放入消解仪中进行消解。消解仪升温程序:升温至120 ℃,保持5 min;升温至150 ℃,保持5 min;升温至190 ℃、保持40 min至消解完全。待消解罐温度降至室温后,用水将消解液稀释转移到聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate,PET)塑料瓶中定容至100.00 mL,4 ℃避光保存,待测。切取1/2面积的空白聚四氟乙烯薄膜重复上述消解步骤,得到空白样品,待测。

1.6　质量控制与样品分析

为保证仪器的灵敏度和稳定性,测样前需进行仪器调谐,并保证每天仪器标准曲线的线性相关性(R)关系>0.999 9;以内标元素(^{45}Sc、^{72}Ge、^{103}Rh、^{115}In和^{209}Bi)的相对标准偏差(relative standard deviation,RSD)的数值检验仪器的稳定性,即取1.00 μg/L的内标溶液放入内标管中,每次数据采集结束后,检查内标元素的RSD值,若RSD值≥3%则重新采集数据。

定容后的样品放入进样管中,使用ICP-MS测量V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb 10种重金属元素的含量。以空白样品的3倍标准偏差作为检出限,除个别元素(如As的检测限为0.10 g/L)外,其他元素检出限均可达到0.01 g/L甚至更低,每个样品重复检测3次。

1.7　健康风险评价

根据综合风险信息数据库(integrated risk and information system,IRIS)相关研究划分[8]:V、Mn、Cu、Zn和Pb是非致癌的重金属元素,Cr、Co、Ni、As和Cd是致癌的重金属元素。以美国国家环境保护局(Environmental Protection Agency,EPA)发布的人体健康风险评价模型为基本框架[9],计算10种重金属元素通过呼吸途径的暴露剂量和非致癌与致癌风险,并分别对成年男性、成年女性及儿童进行健康风险评价。

(1)暴露剂量估算。根据致癌和非致癌元素的平均质量浓度进行人体健康风险评估。非致癌元素采用正常平均日剂量(average daily dose,ADD)表示,致癌元素采用终身平均日剂量(lifetime average daily dose,LADD)表示,计算公式为[10-11]

$$D_A(D_{LA}) = \frac{\rho \times f \times F_E \times t}{\bar{t} \times m}, \quad (1)$$

式中:D_A和D_{LA}分别为ADD和LADD值,单位为mg/(kg·d);ρ表示待测元素的质量浓度,单位为mg/m^3;f是呼吸频率,单位为m^3/d;F_E是暴露频率,单位为d/a;t是暴露持续时间,单位为a;$\bar{t}$是平均暴露时间,

表1　采样点位置及环境特征

站点	经纬度	功能区	站点基本状况
技校	35°02′11″N,110°58′48″E	城区	运城工学院教学楼顶,距离地面约25 m
河津市政府	35°36′07″N,110°43′06″E	工业区	河津市政府楼顶,距离地面约25 m
绛县	35°29′55″N,111°35′40″E	农业区	绛县环保局4楼楼顶,距离地面约12 m

单位为d;m是体质量,单位为kg。不同人群暴露评价参数信息列于表2[12]。

(2)风险评价。根据EPA推荐的健康风险评估模型,污染物经呼吸暴露的非致癌风险(hazard quotient,HQ)和致癌风险(carcinogenic risk,CR)危险商评价模型计算公式为[12]:

$$H_Q = D_A/D_{Rf}, \quad (2)$$

$$R_C = D_{LA} \times F_S, \quad (3)$$

式中:H_Q为HQ值;D_{Rf}为参考剂量,单位为mg/(kg·d);R_C为CR值;F_S是斜率因子,单位为kg·d/mg。当H_Q>1时,存在非致癌风险;当H_Q<1时,风险较小或可忽略[13]。当R_C>10^{-6}时,存在严重的潜在致癌风险;当R_C≤10^{-6}时,存在的风险较少或可忽略该风险[14]。计算中使用的反应参数值如表3所示[15-17]。

2　实验结果与讨论

2.1　$PM_{2.5}$的分布特征

采样期间3个功能区$PM_{2.5}$质量浓度变化趋势如图1所示。城区、工业区和农业区$PM_{2.5}$质量浓度分别为29.37~370.11、5.35~318.70和6.40~273.13 μg/m³,平均值分别为116.59、124.00和86.05 μg/m³。在非采暖季,城区、工业区和农业区$PM_{2.5}$的质量浓度为74.29、78.75和46.83 μg/m³;在采暖季,城区、工业区和农业区$PM_{2.5}$的质量浓度为134.52、140.54和104.21 μg/m³。

2.2　$PM_{2.5}$中重金属元素的分布特征

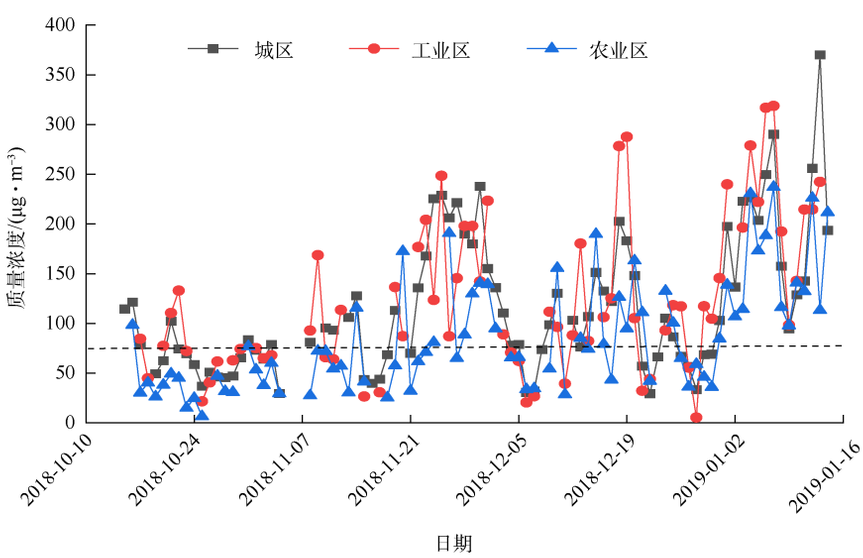
运城市10种重金属元素在不同功能区的检测含量如表4所示。在非采暖季,城区、工业区和农业

表2　人体暴露评价模型参数[12]

人群	呼吸频率/(m³·d⁻¹)	暴露频率/(d·a⁻¹)	暴露持续时间/a	体质量/kg	平均暴露时间/365 d	
					致癌元素	非致癌元素
成年男性	19.20	350	30	62.7	70	30
成年女性	14.17	350	30	54.4	70	30
儿童	5.00	320	6	15.0	70	6

表3　通过呼吸系统进入人体的反应参数[15-17]

元素	风险	参考剂量/(mg·(kg·d)⁻¹)	元素	风险	斜率因子/(kg·d·mg⁻¹)
V	非致癌	7.00×10⁻³	Cr	致癌	42.00
Mn	非致癌	3.00×10⁻⁴	Co	致癌	32.00
Cu	非致癌	1.43×10⁻²	Ni	致癌	0.84
Zn	非致癌	0.30	As	致癌	20.07
Pb	非致癌	3.50×10⁻³	Cd	致癌	8.40



注:虚线处质量浓度为75.00 μg/m³。

图1　运城市$PM_{2.5}$时空分布特征

区10种重金属的质量浓度范围分别为0.36~132.41、0.40~119.42和0.81~66.59 ng/m³,所有重金属元素的总含量分别为336.56、292.78和156.42 ng/m³;在采暖季,城区、工业区和农业区10种重金属的质量浓度范围分别为0.45~278.19、0.57~336.85和0.43~144.18 ng/m³,所有重金属元素的总含量分别为561.21、679.88和351.40 ng/m³。整体呈现出在同一采样点,绝大多数重金属元素均表现为采暖季的质量浓度高于非采暖季。在非采暖季和采暖季,城区空气中含量最高的元素分别为Zn和Pb,对应平均质量浓度为(132.41±95.21)和(278.19±321.25) ng/m³;工业区空气中含量最高的元素分别为Pb和Zn,其平均质量浓度分别为(119.42±100.35)和(336.85±792.05) ng/m³;农业区空气中含量最高的元素均为Zn,其平均质量浓度分别为(66.59±42.92)和(144.18±76.89) ng/m³。3个功能区在非采暖季和采暖季,重金属元素质量浓度排名前3位的均是Mn、Zn和Pb,均属于非致癌风险元素,只是在不同区和不同时期排位顺序不同。如:城区非采暖季,10种元素的质量浓度由高到低排序为Zn、Pb、Mn、Cr、Cu、As、Ni、Cd、V和Co;而在采暖季,排序为Pb、Zn、Mn、Cu、As、Cr、Cd、Ni、V和Co。

2.3　健康风险评价

10种重金属元素在3个功能区对不同人群的暴露剂量详细值列于表5。城区成年男性、成年女性和儿童10种重金属元素日均暴露剂量范围分别为5.32×10^{-8}~6.85×10^{-5}、4.52×10^{-8}~5.83×10^{-5}和1.16×10^{-8}~1.49×10^{-5} mg/(kg·d);工业区成年男性、成年女性和儿童10种重金属日均暴露剂量范围为6.57×10^{-8}~8.02×10^{-5}、5.59×10^{-8}~6.82×10^{-5}和1.43×10^{-8}~1.75×10^{-5} mg/(kg·d);农业区成年男性、成年女性和儿童10种重金属日均暴露剂量范围为7.38×10^{-8}~3.51×10^{-5}、6.28×10^{-8}~2.99×10^{-5}和1.61×10^{-8}~7.65×10^{-6} mg/(kg·d)。整体而言,成年男性的10种重金属元素的日均暴露剂量高于成年女性,更高于儿童。对于非致癌重金属元素,不同人群在城区的日均暴露剂量由高到低顺序均为Pb、Zn、Mn、Cu和V,在工业区和农业区均为Zn、Pb、Mn、Cu和V;对于致癌重金属元素,不同人群在3个功能区的日均暴露剂量由高到低顺序均为Cr、As、Cd、Ni和Co。

不同风险重金属元素在3个功能区对不同人群经呼吸暴露的详细风险结果列于表6。对于5种非致癌风险重金属元素,成年男性在城区、工业区和农业区经呼吸暴露的最大H_Q分别为4.50×10^{-2}、6.04×10^{-2}和4.13×10^{-2},成年女性对应的最大H_Q分别为3.82×10^{-2}、5.13×10^{-2}和3.51×10^{-2},儿童对应的最大H_Q分别为9.79×10^{-3}、1.31×10^{-2}和8.99×10^{-3};不同人群在不同站点经呼吸途径暴露H_Q由高到低顺序均为Mn、Pb、Cu、Zn和V,且成年男性高于成年女性,儿童最小,均$H_Q<1$,非致癌风险较小或可忽略,处于人体可接受范围内。对于5种致癌风险重金属元素,成年男性、工业区和农业区经呼吸暴露的最大R_C分别为5.87×10^{-5}、5.14×10^{-5}和5.43×10^{-5};成年女性对应的最大R_C分别为4.99×10^{-5}、4.37×10^{-5}和4.62×10^{-5};儿童对应的最大R_C分别为1.28×10^{-5}、1.12×10^{-5}和1.18×10^{-5};3个站点不同人群经呼吸途径暴露R_C由高到低顺序为Cr、As、Cd、Co和Ni,成年男性有关As、Cr、Cd和Co元素的R_C均$>10^{-6}$,儿童有关As和Cr元素的$R_C>10^{-6}$,成年女性的暴露风险居于成年男

表4　运城市10种重金属元素在不同功能区的污染特征　　单位:ng/m³

元素	城区		工业区		农业区	
	非采暖季	采暖季	非采暖季	采暖季	非采暖季	采暖季
V	1.48±0.48	1.71±1.58	1.58±0.87	2.06±1.31	0.81±0.42	1.48±1.08
Cr	14.91±13.14	9.50±7.13	11.29±12.01	9.15±7.98	7.68±10.91	11.47±8.72
Mn	36.05±15.72	50.1±36.0	36.23±27.05	70.95±71.5	22.95±13.70	51.08±35.41
Co	0.36±0.17	0.45±0.26	0.40±0.26	0.57±0.36	0.93±2.60	0.43±0.31
Ni	2.48±1.70	3.10±6.86	2.32±2.75	2.83±2.33	0.83±1.00	2.66±4.43
Cu	13.41±6.41	19.78±14.37	14.97±15.30	20.77±19.00	5.63±3.31	14.04±8.38
Zn	132.41±95.21	181.69±114.91	99.10±55.69	336.85±792.05	66.59±42.92	144.18±76.89
As	6.74±4.82	12.58±11.08	6.07±3.11	10.94±9.99	4.20±4.04	11.83±9.90
Cd	1.65±0.94	4.09±3.74	1.38±0.70	2.79±2.40	0.98±0.72	2.69±1.87
Pb	127.07±147.10	278.19±321.25	119.42±100.35	222.98±318.10	45.84±40.28	111.55±65.91
合计	336.56±285.69	561.21±517.22	292.78±218.08	679.88±1 225.06	156.42±119.89	351.40±212.92

表5 不同风险重金属元素对不同人群的日均暴露剂量 单位:mg/(kg·d)

风险	元素	城区			工业区			农业区		
		成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性	儿童
非致癌	V	4.82×10^{-7}	4.10×10^{-7}	1.05×10^{-7}	5.67×10^{-7}	4.82×10^{-7}	1.23×10^{-7}	3.73×10^{-7}	3.17×10^{-7}	8.12×10^{-8}
	Mn	1.35×10^{-5}	1.15×10^{-5}	2.94×10^{-6}	1.81×10^{-5}	1.54×10^{-5}	3.94×10^{-6}	1.24×10^{-5}	1.05×10^{-5}	2.70×10^{-6}
	Cu	5.25×10^{-6}	4.47×10^{-6}	1.14×10^{-6}	5.64×10^{-6}	4.80×10^{-6}	1.23×10^{-6}	3.34×10^{-6}	2.84×10^{-6}	7.27×10^{-7}
	Zn	4.90×10^{-5}	4.17×10^{-5}	1.07×10^{-5}	8.02×10^{-5}	6.82×10^{-5}	1.75×10^{-5}	3.51×10^{-5}	2.99×10^{-5}	7.65×10^{-6}
	Pb	6.85×10^{-5}	5.83×10^{-5}	1.49×10^{-5}	5.73×10^{-5}	4.88×10^{-5}	1.25×10^{-5}	2.66×10^{-5}	2.27×10^{-5}	5.80×10^{-6}
致癌	Cr	1.40×10^{-6}	1.19×10^{-6}	3.04×10^{-7}	1.22×10^{-6}	1.04×10^{-6}	2.66×10^{-7}	1.29×10^{-6}	1.10×10^{-6}	2.81×10^{-7}
	Co	5.32×10^{-8}	4.52×10^{-8}	1.16×10^{-8}	6.57×10^{-8}	5.59×10^{-8}	1.43×10^{-8}	7.38×10^{-8}	6.28×10^{-8}	1.61×10^{-8}
	Ni	3.67×10^{-7}	3.12×10^{-7}	7.99×10^{-8}	3.39×10^{-7}	2.88×10^{-7}	7.37×10^{-8}	2.62×10^{-7}	2.23×10^{-7}	5.70×10^{-8}
	As	1.36×10^{-6}	1.16×10^{-6}	2.97×10^{-7}	1.21×10^{-6}	1.03×10^{-6}	2.64×10^{-7}	1.18×10^{-6}	1.01×10^{-6}	2.58×10^{-7}
	Cd	4.23×10^{-7}	3.60×10^{-7}	9.22×10^{-8}	3.04×10^{-7}	2.58×10^{-7}	6.61×10^{-8}	2.70×10^{-7}	2.30×10^{-7}	5.88×10^{-8}

表6 不同风险重金属元素对不同人群经呼吸暴露的风险

风险	元素	城区			工业区			农业区		
		成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性	儿童	成年男性	成年女性	儿童
非致癌	V	6.89×10^{-5}	5.86×10^{-5}	1.50×10^{-5}	8.10×10^{-5}	6.89×10^{-5}	1.76×10^{-5}	5.33×10^{-5}	4.53×10^{-5}	1.16×10^{-5}
	Mn	4.50×10^{-2}	3.82×10^{-2}	9.79×10^{-3}	6.04×10^{-2}	5.13×10^{-2}	1.31×10^{-2}	4.13×10^{-2}	3.51×10^{-2}	8.99×10^{-3}
	Cu	3.67×10^{-4}	3.12×10^{-4}	7.99×10^{-5}	3.95×10^{-4}	3.36×10^{-4}	8.59×10^{-5}	2.34×10^{-4}	1.99×10^{-4}	5.08×10^{-5}
	Zn	1.63×10^{-4}	1.39×10^{-4}	3.56×10^{-5}	2.67×10^{-4}	2.27×10^{-4}	5.82×10^{-5}	1.17×10^{-4}	9.96×10^{-5}	2.55×10^{-5}
	Pb	1.96×10^{-2}	1.66×10^{-2}	4.26×10^{-3}	1.64×10^{-2}	1.39×10^{-2}	3.57×10^{-3}	7.61×10^{-3}	6.48×10^{-3}	1.66×10^{-3}
致癌	Cr	5.87×10^{-5}	4.99×10^{-5}	1.28×10^{-5}	5.14×10^{-5}	4.37×10^{-5}	1.12×10^{-5}	5.43×10^{-5}	4.62×10^{-5}	1.18×10^{-5}
	Co	1.70×10^{-6}	1.45×10^{-6}	3.70×10^{-7}	2.10×10^{-6}	1.79×10^{-6}	4.58×10^{-7}	2.36×10^{-6}	2.01×10^{-6}	5.14×10^{-7}
	Ni	3.08×10^{-7}	2.62×10^{-7}	6.72×10^{-8}	2.85×10^{-7}	2.42×10^{-7}	6.19×10^{-8}	2.20×10^{-7}	1.87×10^{-7}	4.79×10^{-8}
	As	2.74×10^{-5}	2.40×10^{-5}	5.96×10^{-6}	2.43×10^{-5}	2.14×10^{-5}	5.30×10^{-6}	2.38×10^{-5}	2.09×10^{-5}	5.18×10^{-6}
	Cd	3.56×10^{-6}	3.02×10^{-6}	7.74×10^{-7}	2.55×10^{-6}	2.17×10^{-6}	5.55×10^{-7}	2.27×10^{-6}	1.93×10^{-6}	4.94×10^{-7}

性和儿童之间,这说明这些元素对人体均存在一定的致癌风险,且成年男性高于成年女性,儿童相对最小。

3 讨 论

总体而言,3个功能区$PM_{2.5}$平均质量浓度由高到低为工业区(124.00 μg/m^3)、城区(116.59 μg/m^3)和农业区(86.05 μg/m^3)。同一监测点,$PM_{2.5}$的质量浓度变化趋势为采暖季高于非采暖季。出现这种情况不仅与燃煤采暖有关,还与其他因素有关。对于城区监测点而言,冬季天气寒冷、路面易结冰,机动车行驶速率降低,在外滞留时间延长,污染物排放量增加[18];对于工业区而言,在低温条件下,工业设备到达相同温度需要更多的热量,因而需要消耗更多的煤或其他燃料;农业区采暖季与非采暖季差异巨大,主要是因为作物秸秆大量燃烧[19],同时受低温等静稳天气的影响,不利于污染物的扩散使得污染加剧[20]。

同一采样期内,$PM_{2.5}$中10种重金属元素质量浓度表现出一定的空间差异。Cu、V的质量浓度由高到低顺序表现为工业区、城区和农业区,Co由高到低顺序表现为农业区、工业区和城区,其余元素由高到低顺序均为城区、工业区和农业区。同一监测点:城区,除Cr以外,其余重金属元素的质量浓度均表现为采暖季高于非采暖季,如采暖季Pb和Cd的质量浓度分别是非采暖季的2.19和2.48倍,且质量浓度有较大增幅;工业区,除Cr以外,其余重金属元素的质量浓度由高到低均为采暖季高于非采暖季,如采暖季Zn和Cd的质量浓度分别是非采暖季的3.40和2.02倍,质量浓度均具有较大增幅;农业区,大部分重金属元素的质量浓度由高到低均为采暖季高于非采暖季,如采暖季Mn、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb的质量浓度分别是非采暖季浓度的2.23、3.22、2.50、2.17、2.82、2.74和2.43倍,质量浓度均具有较大增幅。总体而言,Mn、Zn和Pb元素在$PM_{2.5}$中含量相对较高。分析空气中重金属元素含量变化的

可能原因是:Pb主要来源于机动车尾气和燃煤锅炉[1,21],制车磨损及道路悬浮颗粒的再悬浮[22];Zn主要来源是机动车尾气、燃煤飞灰与冶金化工[23]和秸秆燃烧[24];Cu来源于机动车尾气和工厂尾气排放[25];Cr是化石燃料燃烧的标志污染物[21];Co来源于土壤沙尘和城市扬尘[26];V、Cd、Mn、Ni质量浓度增高可能与工业排放有关;As是燃煤燃烧的标识元素[27-28]。与非采暖季相比,采暖季会大量燃煤提升并保持室内温度,必然会加重空气中重金属元素的含量,且冬季风速低、空气流动性差,污染物质不易扩散,导致重金属元素质量浓度增加[29];同时,采暖季天气寒冷,大众出行的交通工具更多倾向是选择小轿车等,导致交通尾气排放数增加;采暖季机动车的燃油量增加,导致尾气排放量增加等。以上这些原因均会造成采暖季重金属元素质量浓度高于非采暖季。运城市各点位$PM_{2.5}$及重金属质量浓度存在差异的原因可能与气象条件、采样点所处位置有关。因此可推测:城区受到汽车尾气排放以及扬尘源影响较大;工业区附近分布较多的工厂,排放出大量废气,与周边明显污染源有关;农业区受到交通源和扬尘源影响较少,主要受到秸秆燃烧的影响。

运城市空气$PM_{2.5}$中,非致癌风险的重金属元素风险较小,有致癌风险的重金属元素分别是As、Cr、Cd和Co。As超标会对肝、肾、肺、膀胱、皮肤和心脏造成损伤,引起肝肾病变,导致肺、膀胱及皮肤癌;Cr超标会损伤人体呼吸道、肺和肾,严重时可引发肺癌、呼吸道癌,造成肾管状细胞死亡、慢性组织坏死;Cd超标时会对人体肺、肾、肝和骨具有一定危害,引起肝肾病变,骨骼软化,胎儿畸形[30];Co超标会改变酶活性,从而降低人体的抗病能力,激活体内的肿瘤病毒,导致组织癌变[31]。本文计算结果显示不同人群经呼吸暴露的致癌风险由高到低顺序为成年男性、成年女性、儿童。

建议在$PM_{2.5}$污染较严重的天气,尽量避免外出、减少开窗通风次数和时间,若外出佩戴口罩;同时在清洁天多开窗通风,锻炼身体,增强免疫力。未来应进一步加强As、Cr、Cd和Co这4种有致癌风险的重金属元素相关排放源的管理,比如使用清洁能源,减少燃煤燃烧,限制排放不达标机动车上路,尽可能使其致癌风险降至最低水平。

4 结束语

本研究基于实验及EPA推荐的健康风险评估模型,计算得到运城地区2018年秋冬季不同功能区$PM_{2.5}$的污染特征并分析其健康风险。研究表明:(1)$PM_{2.5}$的质量浓度表现为采暖季高于非采暖季,在空间表现为城区最高、工业区次之、农业区最低;(2)大部分重金属的质量浓度具有采暖季高于非采暖季的特征;(3)运城市大气$PM_{2.5}$中重金属污染的非致癌风险较小,致癌风险主要是As、Cr、Cd和Co,对不同人群的致癌风险排序由高到低为成年男性、成年女性、儿童。需要强调的是,在计算健康风险时,只考虑了主要暴露途径——呼吸作用,并未考虑皮肤接触和手口摄食等途径。因此,大气重金属对人群的健康风险很有可能会高于本文所计算的健康风险值。今后可继续探索不同暴露途径的健康风险,同时,可以适当地积累细颗粒物中重金属污染的相关数据,这对相关空气质量环境标准的完善具有一定现实意义。

参 考 文 献

[1] 何瑞东,张轶舜,陈永阳,等.郑州市某生活区大气$PM_{2.5}$中重金属污染特征及生态、健康风险评估[J].环境科学,2019,40(11):4774-4782.

[2] NATUSCH D F S, WALLACE J R, EVANS C A. Toxic trace elements: preferential concentration in respirable particles [J]. Science, 1974, 183(4121): 202-204.

[3] DONALDSON K, BROWN D M, MITCHELL C, et al. Free radical activity of PM_{10}: iron-mediated generation of hydroxyl radicals [J]. Environmental Health Perspectives, 1997, 105(5): 1285-1289.

[4] SCHAUMANN F, BORM P J A, HERBRICH A, et al. Metal-rich ambient particles (particulate matter 2.5) cause airway inflammation in healthy subjects [J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2004, 170(8): 898-903.

[5] 秦贱荣,张新英,黄炯丽,等.南宁市大气$PM_{2.5}$中重金属污染特征及其健康风险评估[J].环境科学与技术,2020,43(7):35-44.

[6] 李慧明,钱新,冷湘梓,等.南京市$PM_{2.5}$中金属元素污染特征及健康风险[J].环境监控与预警,2021,13(1):7-13.

[7] 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.

[8] JIN Q, GONG L K, LIU S Y, et al. Assessment of trace elements characteristics and human health risk of exposure to ambient $PM_{2.5}$ in Hangzhou, China [J]. International Journal of Environmental Analytical

Chemistry,2017,97(10):983-1002.
[9] 郭金停,周俊,胡蓓蓓,等.天津城市公园灰尘重金属污染健康风险评价[J].生态学杂志,2014,33(2):415-420.
[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] 董婷,李天昕,赵秀阁,等.某焦化厂周边大气PM_{10}重金属来源及健康风险评价[J].环境科学,2014,35(4):1238-1244.
[12] 雷文凯,李杏茹,张兰,等.保定地区$PM_{2.5}$中重金属元素的污染特征及健康风险评价[J].环境科学,2021,42(1):38-44.
[13] 张洛红,范芳,蒋炜炜,等.珠三角地区大气$PM_{2.5}$中重金属污染水平及健康风险评价[J].环境科学学报,2017,37(1):370-380.
[14] 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价[J].中国环境科学,2015,35(7):2225-2232.
[15] GAO Y, GUO X Y, LI C, et al. Characteristics of $PM_{2.5}$ in Miyun, the northeastern suburb of Beijing: chemical composition and evaluation of health risk [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(21):16688-16699.
[16] BETHA R, PRADANI M, LESTARI P, et al. Chemical speciation of trace metals emitted from Indonesian peat fires for health risk assessment [J]. Atmospheric Research, 2013, 122:571-578.
[17] CHEN P, BI X, ZHANG J, et al. Assessment of heavy metal pollution characteristics and human health risk of exposure to ambient $PM_{2.5}$ in Tianjin, China [J]. Particuology, 2015, 20(3):104-109.
[18] 王新,聂燕,陈红,等.兰州城区大气$PM_{2.5}$污染特征及来源解析[J].环境科学,2016,37(5):1619-1628.
[19] 张智胜,陶俊,谢绍东,等.成都城区$PM_{2.5}$季节污染特征及来源解析[J].环境科学学报,2013,33(11):2947-2952.
[20] 贾佳,韩力慧,程水源,等.京津冀区域$PM_{2.5}$及二次无机组分污染特征研究[J].中国环境科学,2018,38(3):801-811.
[21] 任万辉,李云丹,苏枞枞,等.沈阳市大气$PM_{2.5}$中重金属污染特征、来源解析及健康风险评价[J].环境化学,2021,40(4):1029-1037.
[22] 郑权,胡恭任,于瑞莲,等.南昌市冬季大气$PM_{2.5}$中重金属元素来源分析及健康风险评价[J].地球与环境,2018,46(3):306-312.
[23] TAIWO A M, HARRISON R M, SHI Z. A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter[J]. Atmospheric Environment, 2014, 97:109-120.
[24] 王真真,谭吉华,毕新慧,等.秸秆燃烧产生颗粒物化学组分及排放特征[J].环境科学与技术,2016,39(11):150-155.
[25] 袁宏林,杨梦妮,张颖,等.西安市冬季大气颗粒物中重金属污染特征及健康风险评价[J].环境工程,2019,37(1):176-181.
[26] 杨震,王海波,王小蓉,等.青海省某工业园区大气$PM_{2.5}$重金属的污染特征及来源解析[J].广州化工,2018,46(3):125-128.
[27] FENG J, YU H, SU X, et al. Chemical composition and source apportionment of $PM_{2.5}$ during Chinese spring festival at Xinxiang, a heavily polluted city in north China: fireworks and health risks [J]. Atmospheric Research, 2016, 182:176-188.
[28] 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.
[29] 赵珍丽,赵委托,黄庭,等.电镀厂周边大气PM_{10}中重金属季节性分布特征及生态风险评价[J].环境科学,2018,39(1):18-26.
[30] THOMAS L D, HODGSON S, NIEUWENHUIJSEN M, et al. Early kidney damage in a population exposed to Cadmium and other heavy metals [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(2):181-184.
[31] 刘爱明,杨柳,吴亚玲,等.城市区域大气颗粒物的健康效应研究[J].中国环境监测,2012,28(5):19-23.

(责任编辑:王 媛)