

冬霾日株洲市石峰区PM_{2.5}中重金属的健康风险评估

曹慧君 徐祥斌 刘久峰 张桂文

湖南化工职业技术学院制药与生物工程学院

[摘要]为了研究霾日株洲市石峰区PM_{2.5}中重金属的健康风险,在石峰区城区对细颗粒物样品PM_{2.5}进行连续采样,利用美国环保局暴露模型讨论了有毒重金属的健康风险。结果表明:冬雾霾日重金属浓度处于较高水平。PM_{2.5}质量浓度、重金属含量的时间分布规律与清水塘老工业区企业关停搬迁、改建引新、封城防疫、解封复产的步伐基本一致。Mn会造成严重的非致癌健康风险,尤其是儿童,其余几种重金属元素的非致癌健康风险较低,但Cd、Zn、As、Cd、Ni的致癌风险处于较高水平,尤其是Cd、As、Zn对居民存在较大的致癌风险。这些重金属兼受人与自然源的双重影响,主要来源于工业、土壤及其扬尘,机动车排放、燃煤及刹车磨损等。

[关键词]雾霾; PM_{2.5}; 重金属; 健康风险

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.09.399

1 前言

霾日大气颗粒物对人体构成严重威胁的主要是可入肺颗粒物PM_{2.5},它含大量的有毒、有害物质,可造成人体内部呼吸、循环、免疫、中枢神经及内分泌等疾病的发生,同时可引发致癌、致畸、致突变及皮肤类疾病,且在大气中的停留时间长、输送距离远,可使能见度大幅度降低,极易引发交通事故^[1]。^{2]}。株洲市环境监测站虽已在老工业区—石峰区株冶医院布点实时检测石峰区的空气质量指标(AQI),虽实时提供PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、NO₂、CO、O₃的6项基本污染物浓度^[3],但对PM_{2.5}中对人体剧毒重金属元素的含量和污染特征、污染源和成因分析还未曾涉及。作为细颗粒物主要的无机成分,富集在PM_{2.5}中具有高毒性和持久毒性的重金属,可以通过呼吸作用随PM_{2.5}颗粒进入人体内并发生沉积,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^[4]。在美国环境保护局(US EPA)的有害空气污染物原始列表中,含As、Cd、Cr、Co、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb和Se等10种有毒重金属^[5]。长时间暴露在一定浓度的Pb环境中,会导致先天畸形和神经系统病变,导致新生儿的运动和认知能力障碍^[6],重金属As、Cd对人体有致畸、致癌和基因突变等毒害作用。为更好地识别污染源,评估污染危害程度,有必要开展区域PM_{2.5}中重金属元素的污染特征、源解析及健康评价研究,为今后石峰区环境空气中重金属污染的防治提供依据,从而更有效的防治和控制环境空气污染。

2 材料与amp;方法

采样地点设在响石广场香博堡小区三楼,采样点500 m范围内均无主干道路和大型工厂分布,不受单一污染源影响,能够反映区域性综合污染特征,采样点具有代表性。采样时间段为2016.12.1-2021.8.31冬季(12、1、2月份),共采集191组冬季雾霾(重霾+轻霾)天气数据。采用TH-2000PM便携式大气颗粒物浓度监测仪,流量16.7 L/min,时长均为24h(当天7:00到次日7:00),47 mm的特氟龙滤膜,按照HJ618-2011环境空气PM₁₀和PM_{2.5}的测定重量法进行采样。24 h不开机运行且装载滤膜的情况下获取空白样品。样品经湿法消解后,采用Plasma2000型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),对PM_{2.5}中Cr(VI)、Cu、Zn、Cd、As、Pb、Mn、Ni、Fe、Sb共10种元素进行分析。

2.1 数据分析

自然界的重金属主要通过食物链、呼吸吸入以及皮肤接触这3种暴露途径对人体产生危害。呼吸是PM_{2.5}的主要暴露方式。PM_{2.5}中有毒重金属主要通过呼吸系统吸入对人体造成健康危害。美国毒物与疾病登记署已将As、Cd、Cr、Ni等有毒重金属列入致癌物质中,所以本研究分析这四种有毒重金属经呼吸系统对人体的致癌风险和Mn、Zn、Cu、Pd和Sb对人体的非致癌风险,将经口摄入及皮肤接触产生的健康风险忽略。研究对象分为两类:儿童(0~18岁);成人(>18岁)。国内学者进行健康风险评估时,通过欧美国家的健康风险评估模型的参数进行选择。

表1 采样时段与霾程度PM_{2.5}日均浓度 (ug·m⁻³)

采样时段	总霾天数	季节样本数及均值	霾日PM _{2.5}	重霾天数	轻霾天数	重霾PM _{2.5}	轻霾PM _{2.5}	maxPM _{2.5}	minPM _{2.5}
2016.12-2017.2	57	191、 111.18	114.72	22	35	152.32	91.09	270	75
2017.12-2018.2	37		99.16	7	30	145	88.47	175	62
2018.12-2019.2	33		130.82	20	13	151.1	99.33	273	102
2019.12-2020.2	24		100.92	4	20	157.75	89.55	214	76
2020.12-2021.2	40		107.20	10	30	135.55	96.45	180	82

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 $HQ_i = \frac{ADD}{RFD}$, 多种污染物总的非致癌风险 $HI = \sum HQ_i$ 。RFD为参考剂量, mg / (kg · d), 表示每天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_i和HI数值的大小表示风险的大小。当HQ_i或HI<1时, 风险较小或可以忽略; HQ_i或HI>1时, 存在非致癌风险。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R表示, 计算公式 $R_i = LADD \times SF$, 多种污染物呼吸暴露途径下总的致癌风险 $R = \sum R_i$ 。R_i为终身增量致癌风险, 表示人群癌症发生的概率。US EPA推荐的健康风险水平1.00E-04/年。R_i或R在1.00E-06~1.00E-04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。SF为经呼吸暴露的致癌斜率系数, mg · d/kg。本文采用美国环保局 (US EPA) 推荐值10⁻⁶~10⁻⁴, 作为健康风险的判别依据。

3 结果与讨论

3.1 PM_{2.5}的质量浓度特征

由国家环境空气质量标准GB 3095-2012可知本次研究的采样点属于二类环境空气功能区, 适用于二级浓度限值 (75 ug·m⁻³)。冬季霾日采样, 采样点在采样期间PM_{2.5}日均质量浓度变化如表1。由表1知于2016.12-2017.2月份霾日样本总数最大, 重霾污染最严重, 因为这个时期还处于工业区关停搬迁政策前期, 仍然有70多家企业在生产或半停产, 还有交通排放和春节前后烟花污染的原因; 而在2016.12-2017.2月份霾日样本总数和重霾样本数陡崖式下降, 因为2017年中后期是整个清水塘工业区关停搬迁的转折年, 除了株冶的基夫赛特炉冶

炼车间仍在运转外, 整个工业区几乎清零, 工业排放减少。但在2018.12-2019.2月份重霾样本数又陡然上升, 这与旧厂房拆迁、主干道升级改造、老旧小区提质工程以及交通流量增大有关, PM_{2.5}日均质量浓度为5年内最高, 达到130.82 ug·m⁻³; 2019.12-2020.2月份重霾样本数又陡然下降至历史最低, 这个结果与新冠疫情突袭、封城停产、交通停滞等密切相关; 2020.12-2021.2月份霾样本数又急剧反弹, 与新冠疫情得到控制、解封复产正常、人类活动密集有关, 特别是在老工业基地引进高新企业、商建、民建工程, 土壤污染治理和生态修复等工程, 都会增加土壤尘和扬尘, 区内智谷高新区又引进和新建多家轨道交通、半导体、新材料类企业引起建筑扬尘和工业生产三废污染, 但毕竟属于高新低耗少污企业, 污染水平大幅度降低, PM_{2.5}日均质量浓度已降至107.20 ug·m⁻³。

3.5 霾日PM_{2.5}中重金属健康风险评价

结合呼吸暴露途径下健康风险评价模型和重金属浓度, 本课题对石峰区污染企业关停搬前冬霾日PM_{2.5}中重金属的致癌与非致癌风险进行评估。参考剂量 (RFD) 和致癌强度系数 (SF) 取值参考《中国人群暴露参数手册》。有毒重金属的致癌与非致癌日均暴露量及健康风险值见表2。

由表2知, 霾日PM_{2.5}中除Mn外的重金属的危险系数HQ均小于US EPA规定的限制1, 说明石峰区的大气非致癌风险在安全范围内。而重金属元素Mn对儿童、成年女性、成年男性的非致癌健康风险, 均大于1, 说明株洲市霾日PM_{2.5}中重金属Mn对各年龄段人群存在非致癌健康风险。而长期接触Mn会引起类似帕金森综合症的神经症状, 应予重视。又根基富集因子、地累积指数、相关性矩阵分析知Mn来源于燃煤、机动车尾气、土壤扬尘, 所以应加强燃煤污染处理、交通污染和基建防尘的管制。

表3 霾日PM_{2.5}中有毒重金属的致癌与非致癌日均暴露量及健康风险值

元素	项目	Cd	Cr	Pd	As	Zn	Ni	Mn	Cu	Sb
儿童	HQ	5.77E-03	4.23E-01	5.70E-02	9.80E-01	3.13E-02	2.78E-04	5.69	1.03E-04	1.43E-02
	HI	7.20								
成年女子	HQ	3.45E-03	2.64E-01	2.57E-02	4.90E-01	2.10E-02	1.22E-04	2.50	1.79E-05	5.91E-03
	HI	3.29								
	R _i	1.98E-05	2.58E-04		2.45E-04	1.52E-04	2.65E-06			
	R	6.75E-04								
成年男子	HQ	2.56E-03	1.83E-01	2.69E-02	5.17E-01	2.18E-02	1.37E-04	2.63	1.91E-05	6.25E-03
	HI	3.12								
	R _i	2.11E-05	2.84E-04		2.63E-04	1.64E-04	2.82E-06			
	R	7.14E-04								

虽然除Mn以外，其余重金属单独对人体不会造成明显的非致癌健康影响，但总体的HI值在3.12~7.20之间，远大于1，综合作用于人体，造成的非致癌健康影响不容忽视。Cd、As、Zn对成年男性和女性的致癌健康风险均超过阈值，分别为2.84E-04和2.58E-04、2.63E-04和2.45E-04、1.64E-04和1.52E-04，可见石峰区霾日PM_{2.5}中Cd、As、Zn污染对人体存在健康风险。As、Cr多来源于煤燃烧、冶金工业和土壤扬尘，所以应该进行煤燃烧污染、交通和基建进行管控。Zn多来源于冶炼工业、燃煤、扬尘等。Cd、Ni的致癌风险介于1.00E-06~1.00E-04之间，说明可能存在致癌风险。Cd、Ni主要来源于燃煤污染，所以对煤的燃烧排放进行管控。对于各种重金属元素，儿童的致癌和非致癌风险值都高于成人，甚至等于成人的两倍，而且男性的风险值高于女性。不过株洲市政府对高污染企业的关停搬举措将大大降低石峰区居民致癌和非致癌健康风险。

4 结论

(1) 对株洲市石峰区于2016.12-2021.12冬季的PM_{2.5}日均质量浓度进行监测，冬季重霾总天数为63天，轻霾总天数为128天，冬季霾日PM_{2.5}日均质量浓度为111.18 ug·m⁻³，这跟石峰区的工业发展、地理位置、自然条件和气象变化有密切关系。

(3) 石峰区污染企业关停搬前，石峰区居民在冬霾日中，Mn会造成严重的非致癌健康风险，尤其是儿童，其余几种重金属元素的非致癌健康风险较低，但Cd、Zn、As、Cd、Ni的

致癌风险处于较高水平，尤其是Cd、As、Zn对居民存在较大的致癌风险。

参考文献

[1] 薛光璞, 许建华. 城市灰霾与空气细颗粒物浓度水平的关系[J]. 淮海工学院学报(自然科学版), 2012, 21(3): 40-42.

[2] Wei Huang, Junji Cao, Yebin Tao. Seasonal Variation of Chemical Species Associated With Short-Term Mortality Effects of PM_{2.5} in Xi'an, a Central City in China[J]. American Journal of Epidemiology. 2012, 175(6): 556-566.

[3] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3095-2012环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.

基金项目: 课题: 湖南化工职业技术学院院级课题《霾天气下株洲市石峰区PM_{2.5}中重金属元素的污染特征研究》, 编号HNHY2017011

作者简介:

第一作者简介: 曹慧君(1982.01-), 女, 河南商丘人, 博士, 湖南化工职业技术学院讲师, 研究方向为环境污染治理。