

深圳大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价

姜杰,李瑞园,丘红梅,王超,阮莎莎,刘桂华,彭朝琼,张慧敏

深圳市疾病预防控制中心,广东 深圳 518055

摘要: **目的** 了解深圳市大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征及对人体的健康风险。**方法** 于 2017 年在深圳市龙岗区、南山区和盐田区采集 PM_{2.5} 样品,分析其中砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、铅(Pb)、锌(Zn)、汞(Hg)、铜(Cu)和锰(Mn)等 9 种重金属元素的含量和污染特征,并采用美国环境保护署健康风险评价模型对重金属进行呼吸暴露健康风险评价。**结果** 深圳三个区大气 PM_{2.5} 中 9 种重金属元素的浓度范围为 $1.50 \times 10^{-9} \sim 9.03 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$,其中盐田区 Zn 的平均浓度($2.20 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$)最高,Hg 的平均浓度($1.14 \times 10^{-8} \text{ mg/m}^3$)最低。三个区 PM_{2.5} 中砷、镉、铅、汞的平均浓度均低于 GB 3095-2012《环境空气质量标准》二级标准限值,其中 As 的浓度接近国标。三个区 PM_{2.5} 中 Cd、Cu、Zn 的富集因子(enrichment factor,EF)>10,Pb、As、Hg、Ni 的 EF 在 1 与 10 之间,Cr 的 EF<1。9 种重金属通过呼吸途径对暴露人群的年均超额危险度在 $3.06 \times 10^{-13} \sim 2.03 \times 10^{-7}$ 之间,均低于人群可接受的危险度水平(10^{-6}),其中以 As 和 Cr 的潜在危害最大。**结论** 深圳市三个区 PM_{2.5} 中 9 种重金属平均浓度均低于 GB 3095-2012 中的限值,健康风险低于最大可接受风险值。

关键词: PM_{2.5}; 重金属; 污染特征; 健康风险

中图分类号: R122.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-3110(2019)07-0781-05 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2019.07.004

Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} in Shenzhen

JIANG Jie, LI Rui-yuan, QIU Hong-mei, WANG Chao, RUAN Sha-sha, LIU Gui-hua, PENG Zhao-qiong, ZHANG Hui-min
Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen, Guangdong 518055, China

Corresponding author: ZHANG Hui-min, E-mail: 1053200756@qq.com

Abstract: **Objective** To investigate the pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} in Shenzhen City. **Methods** PM_{2.5} samples were collected in Longgang District, Nanshan District and Yantian District of Shenzhen City in 2017, and then the concentration and pollution characteristics of 9 heavy metals (including As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Hg, Cu and Mn) were analyzed. The inhalation exposure and risk assessment of these heavy metals was carried out by using US EPA Health Risk Assessment Model. **Results** The concentration of the 9 heavy metals in ambient PM_{2.5} was $1.50 \times 10^{-9} \sim 9.03 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ in the 3 districts of Shenzhen, of which the average concentration of Zn in Yantian District was the highest ($2.20 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$), and the average concentration of Hg was the lowest ($1.14 \times 10^{-8} \text{ mg/m}^3$). The average concentration of As, Cd, Pb and Hg was lower than the limit for grade two ruled by the Ambient Air Quality Standard (GB 3095-2012), of which the average concentration of As was close to the limit. The enrichment factors of Cd, Cu and Zn in ambient PM_{2.5} in the 3 districts were greater than 10, those of Pb, As, Hg and Ni were between 1 and 10, and that of Cr was less than 1. The annual average excess hazard indexes of the 9 heavy metals via inhalation exposure were $3.06 \times 10^{-13} \sim 2.03 \times 10^{-7}$, which were below the risk threshold level of population (10^{-6}), with the greatest potential hazard of As and Cr. **Conclusions** The average concentration of the 9 heavy metals in ambient PM_{2.5} in the 3 districts of Shenzhen is lower than the limit in GB 3095-2012, and the health risks are below the maximum acceptable risk values.

Key words: PM_{2.5}; heavy metal; pollution characteristic; health risk

随着工业生产、汽车尾气排放等人为污染物的排

放增加,颗粒物污染已经成为大气污染的重要问题。大气细颗粒物(PM_{2.5})因为粒径小、比表面积大,可较长时间悬浮在大气中并能进行远距离输送,因而更容易吸附一些金属离子和有机物等有害物质,从而影响

基金项目: 深圳市三名工程项目(SZSM201811070)

作者简介: 姜杰(1974-),硕士研究生,主任技师,主要从事环境化学污染物与人体健康研究工作。

通信作者: 张慧敏, E-mail: 1053200756@qq.com。

大气环境质量和危害人体健康^[1]。重金属作为细颗粒物中的主要无机成分,具有不可降解性、生物毒性和生物累积性,易通过呼吸作用随 PM_{2.5} 进入人体,进入人体后被大量富集,导致人体机能的功能性障碍和不可逆性损伤,对人体产生严重危害^[2-4]。所以研究 PM_{2.5} 中有毒重金属的污染特征、来源及评价其健康风险对保护人体健康和制定有效的防治措施具有重要意义。本研究选取了深圳市龙岗、南山、盐田三个代表性场所进行监测,对 2017 年 1-12 月的 PM_{2.5} 浓度及其重金属浓度进行监测,比较三个区颗粒物中重金属污染特征,并应用美国环保局 (U. S. Environmental Protection Agency, USEPA) 推荐的健康风险评价模型对 PM_{2.5} 中重金属通过呼吸途径引起的人体健康风险进行初步评价,探讨重金属对人群的健康影响,以期对深圳大气重金属污染特征研究和污染防治提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集 在南山区某小学楼顶、龙岗区疾控中心楼顶和盐田区疾控中心楼顶上设置采样点,用智能中流速大气采样器 (TH-150C, 武汉天虹, 中国) 采集大气中的 PM_{2.5} 样品,采样流速为 100 L/min,滤膜为 90 mm 的石英纤维滤膜 (英国 whatman 公司)。2017 年度每月 10-16 日连续在各监测点进行空气 PM_{2.5} 采样,雾霾天 (AQI>200) 每天都要采样,采样时间不少于 20 h,下雨天除外。滤膜采样前后均放进恒温恒湿箱平衡 24 h 后称量,平衡温度 (25±1) °C,湿度 (50±5) % RH,确保滤膜在采样前后平衡条件一致。样品采集完后放入干净的样品盒,4 °C 避光保存,共得有效样品 252 份。

1.2 样品分析 根据石英滤膜采样前后质量差值,利用差重法计算 PM_{2.5} 的质量浓度。同一滤膜在恒温恒湿箱 (室) 中相同条件下再平衡 1 h 后称重,恒重要求为两次重量之差小于 0.04 mg,以两次称量值算术均数作为最终样品质量。用分割器均匀切割 1/8 滤膜进行金属测定,准确称重后用陶瓷剪刀剪碎置于 15 ml 刻度离心管底部,准确加入 10 ml 5% 硝酸溶液浸没截取的滤膜,拧紧离心管的螺旋盖,于通风橱里 70 °C 水浴超声浸提 3 h 后,取出放至室温,充分振荡后,将离心管置于低速离心机上 4 500 r/min 离心 5 min (或用 0.45 μm 滤头过滤)。准确移取 2 ml 上清液 (或滤液),纯水定容至 5 ml 待测。用电感耦合等离子体质谱仪 (7700X, 美国安捷伦科技公司) 进行金属项目的测定,分析项目包括砷 (As)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、锌 (Zn)、汞 (Hg)、铜 (Cu) 和锰 (Mn) 等

9 种重金属元素。

1.3 质量控制 样品采集的分析过程中都采取严格的质控措施,以保证结果的准确可靠。每批样品 (100 个) 需进行 3 个试剂空白,要求试剂空白值小于方法检出限 (MDL); 每批样品进行 3 个现场空白试验,进行全流程质量控制,要求现场空白试验值小于方法定量限 (MQL)。每批样品 (100 个) 样品需进行质控样品测定 (3 个平行样),要求每种元素测定值在质控样品规定的许可范围内。标准溶液配制和样品前处理时使用高纯度试剂 (优级纯以上),水为超纯水 (电阻率大于 18.2 M 欧姆)。

1.4 PM_{2.5} 浓度的月变化趋势 整理龙岗、南山、盐田三个区的数据,将低于检出限的数据以 1/2 检出限参加统计计算。用每月测量值的均值作为月平均浓度,用软件做多线图,结果见图 1。

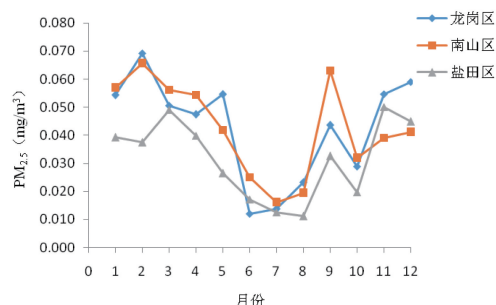


图 1 2017 年深圳市龙岗区、南山区、盐田区 PM_{2.5} 浓度月变化趋势图

1.5 各区金属元素的污染程度分析 富集因子法 (enrichment factor, EF) 是通过比较目前样本元素与参比元素的比值和土壤背景中元素与参比元素的比值,来评估目前大气颗粒物中重金属的来源^[5-6]。计算公式为:

$$EF = (Ci/Cn)_s / (Ci/Cn)_b \quad (1)$$

式中, C_i 为 i 元素的浓度, C_n 为参比元素的浓度, s 和 b 分别表示样品和背景。Mn 元素在研究地区的背景值和 PM_{2.5} 中分布均匀且含量丰富^[7-9]。所以选 Mn 元素作为参比元素,元素背景值浓度取深圳市土壤背景值^[10]。若 $EF \leq 1$, 认为该元素相对于土壤来源基本没有富集,主要来自于土壤地壳或岩石风化等自然来源,若 EF 介于 1 和 10 之间,说明该元素既有自然来源也有人为来源; $EF > 10$, 说明该元素由于污染而明显富集于颗粒物中^[11]。

1.6 健康风险评价 根据 USEPA 综合危险度信息数据库和国际癌症研究机构的研究成果,将 9 种重金属分为致癌物质 (无阈化合物) 和非致癌物质 (有阈化合物), As、Cd、Cr 和 Ni 为致癌物质, Pb、Hg、Zn、Cu 和 Mn 为非致癌物质。本研究暴露剂量计算,非致癌物质

用日均暴露剂量 (average daily dose, ADD) 表示,致癌物质用终身日均暴露剂量 (life average daily dose, LADD) 表示。暴露剂量计算公式见公式(2):

$$ADD(LADD) = (C \times IR \times ED) / (BW \times AT) \quad (2)$$

式中: C 为污染物的浓度, mg/m^3 ; IR 为呼吸速率, m^3/d ; ED 为暴露持续时间, d ; BW 为体重, kg ; AT 为平均暴露时间, d 。经呼吸系统进入人体的相关暴露参数取值见表 1^[12]。

表 1 经呼吸途径进入人体的暴露参数

人群	IR (m³/d)	BW (kg)	ED (d)	致癌物 AT (d)	非致癌物 AT (d)
成年男性	15.2	70	30×365	70×365	30×365
成年女性	11.3	60	30×365	70×365	30×365
儿童	8.7	36	18×365	70×365	18×365

致癌物的人群年均超额危险度计算公式为公式(3)

$$R = (1 - e^{-LADD \times SF}) / 70 \quad (3)$$

式中: R 为人群年均超额危险度, 无量纲; SF 为致癌化学物质的致癌强度系数, $\text{kg} \cdot \text{d}/\text{mg}$; 70 为人均寿命, 年。非致癌物质的人群年均超额危险度计算公式为公式(4)

$$R = ADD \times 10^{-6} / (RfD \times 70) \quad (4)$$

式中: 10^{-6} 为与 RfD 相对应的可接受危险度水平; RfD 为参考剂量 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; 70 为人均寿命, 年。

研究的 9 种金属元素的 SF 或 RfD 值可从 USEPA 综合危险度信息数据库获得^[13]: As、Cd、Cr、Ni 的 SF 分别为 20.07、8.4、56、1.19 ($\text{kg} \cdot \text{d}/\text{mg}$), Hg、Pb、Mn、Cu、Zn 的 RfD 分别为 1.0×10^{-4} 、 4.3×10^{-4} 、 3.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-3} 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

当 $R < 10^{-6}$ 时, 表示暴露浓度低于参考浓度, 认为风险较小或可忽略; 当 $R > 10^{-6}$ 时, 认为存在非致癌风险。

表 2 2017 年深圳市大气 PM_{2.5} 浓度及 9 种重金属的质量浓度 (mg/m^3)

变量	南山区			龙岗区			盐田区			国标
	平均值(\bar{x})	$M(P_{25}, P_{75})$	浓度范围	平均值(\bar{x})	$M(P_{25}, P_{75})$	浓度范围	平均值(\bar{x})	$M(P_{25}, P_{75})$	浓度范围	
PM _{2.5}	4.25×10^{-2}	$4.10 \times 10^{-2} (2.41 \times 10^{-2}, 5.39 \times 10^{-2})$	$1.11 \times 10^{-2} \sim 1.05 \times 10^{-1}$	4.30×10^{-2}	$3.90 \times 10^{-2} (2.20 \times 10^{-2}, 6.01 \times 10^{-2})$	$9.01 \times 10^{-3} \sim 1.32 \times 10^{-1}$	3.17×10^{-2}	$2.81 \times 10^{-2} (1.81 \times 10^{-2}, 4.50 \times 10^{-2})$	$9.02 \times 10^{-3} \sim 8.60 \times 10^{-2}$	3.50×10^{-2}
As	4.48×10^{-6}	$3.68 \times 10^{-6} (9.08 \times 10^{-7}, 6.44 \times 10^{-6})$	$2.01 \times 10^{-7} \sim 2.30 \times 10^{-5}$	5.25×10^{-6}	$3.38 \times 10^{-6} (1.25 \times 10^{-6}, 7.83 \times 10^{-6})$	$3.31 \times 10^{-7} \sim 2.58 \times 10^{-5}$	4.69×10^{-6}	$3.78 \times 10^{-6} (1.08 \times 10^{-6}, 6.88 \times 10^{-6})$	$1.70 \times 10^{-7} \sim 1.97 \times 10^{-5}$	6.00×10^{-6}
Cd	7.21×10^{-7}	$5.80 \times 10^{-7} (2.23 \times 10^{-7}, 1.04 \times 10^{-6})$	$1.01 \times 10^{-8} \sim 4.14 \times 10^{-6}$	1.01×10^{-6}	$7.15 \times 10^{-7} (2.65 \times 10^{-7}, 1.44 \times 10^{-6})$	$5.01 \times 10^{-8} \sim 6.81 \times 10^{-6}$	7.26×10^{-7}	$5.15 \times 10^{-7} (1.20 \times 10^{-7}, 8.67 \times 10^{-7})$	$5.01 \times 10^{-9} \sim 8.54 \times 10^{-6}$	5.00×10^{-6}
Cr	2.73×10^{-6}	$2.30 \times 10^{-6} (1.46 \times 10^{-6}, 3.59 \times 10^{-6})$	$5.02 \times 10^{-7} \sim 7.80 \times 10^{-6}$	2.03×10^{-6}	$1.65 \times 10^{-6} (1.01 \times 10^{-6}, 2.40 \times 10^{-6})$	$5.01 \times 10^{-7} \sim 1.22 \times 10^{-5}$	2.13×10^{-6}	$1.29 \times 10^{-6} (5.01 \times 10^{-7}, 2.02 \times 10^{-6})$	$5.02 \times 10^{-7} \sim 1.28 \times 10^{-5}$	
Hg	2.20×10^{-8}	$1.90 \times 10^{-8} (6.60 \times 10^{-9}, 3.23 \times 10^{-8})$	$1.50 \times 10^{-9} \sim 7.66 \times 10^{-8}$	2.42×10^{-8}	$2.01 \times 10^{-8} (9.01 \times 10^{-9}, 3.70 \times 10^{-8})$	$1.50 \times 10^{-9} \sim 8.49 \times 10^{-8}$	1.14×10^{-8}	$9.01 \times 10^{-9} (3.99 \times 10^{-9}, 1.61 \times 10^{-8})$	$1.51 \times 10^{-9} \sim 4.54 \times 10^{-8}$	5.00×10^{-5}
Pb	2.30×10^{-5}	$1.83 \times 10^{-5} (7.16 \times 10^{-6}, 3.28 \times 10^{-5})$	$1.50 \times 10^{-6} \sim 1.35 \times 10^{-4}$	3.06×10^{-5}	$2.18 \times 10^{-5} (8.39 \times 10^{-6}, 4.58 \times 10^{-5})$	$1.77 \times 10^{-6} \sim 1.58 \times 10^{-4}$	2.32×10^{-5}	$1.75 \times 10^{-5} (6.97 \times 10^{-6}, 3.62 \times 10^{-5})$	$7.10 \times 10^{-7} \sim 9.45 \times 10^{-5}$	5.00×10^{-4}
Mn	2.49×10^{-5}	$2.12 \times 10^{-5} (1.57 \times 10^{-5}, 3.16 \times 10^{-5})$	$4.82 \times 10^{-6} \sim 3.60 \times 10^{-5}$	1.70×10^{-5}	$1.43 \times 10^{-5} (8.55 \times 10^{-6}, 2.51 \times 10^{-5})$	$4.08 \times 10^{-6} \sim 5.11 \times 10^{-5}$	1.67×10^{-5}	$1.40 \times 10^{-5} (8.75 \times 10^{-6}, 2.29 \times 10^{-5})$	$1.52 \times 10^{-6} \sim 7.72 \times 10^{-5}$	
Ni	4.97×10^{-6}	$3.66 \times 10^{-6} (1.84 \times 10^{-6}, 5.86 \times 10^{-6})$	$5.01 \times 10^{-7} \sim 3.84 \times 10^{-5}$	2.98×10^{-6}	$2.43 \times 10^{-6} (1.54 \times 10^{-6}, 4.04 \times 10^{-6})$	$1.51 \times 10^{-7} \sim 9.37 \times 10^{-6}$	4.38×10^{-6}	$3.55 \times 10^{-6} (2.12 \times 10^{-6}, 5.90 \times 10^{-6})$	$3.31 \times 10^{-7} \sim 1.68 \times 10^{-5}$	
Cu	5.40×10^{-5}	$3.45 \times 10^{-5} (2.24 \times 10^{-5}, 6.65 \times 10^{-5})$	$2.70 \times 10^{-6} \sim 2.79 \times 10^{-4}$	1.90×10^{-5}	$1.20 \times 10^{-5} (5.80 \times 10^{-6}, 2.66 \times 10^{-5})$	$2.46 \times 10^{-6} \sim 1.12 \times 10^{-4}$	1.52×10^{-5}	$1.05 \times 10^{-5} (4.86 \times 10^{-6}, 2.13 \times 10^{-5})$	$1.08 \times 10^{-6} \sim 6.92 \times 10^{-5}$	
Zn	1.23×10^{-4}	$1.22 \times 10^{-4} (6.20 \times 10^{-5}, 1.67 \times 10^{-4})$	$2.20 \times 10^{-5} \sim 4.09 \times 10^{-4}$	1.47×10^{-4}	$1.26 \times 10^{-4} (7.62 \times 10^{-5}, 2.14 \times 10^{-4})$	$2.30 \times 10^{-5} \sim 3.96 \times 10^{-4}$	2.20×10^{-4}	$1.83 \times 10^{-4} (8.62 \times 10^{-5}, 2.99 \times 10^{-4})$	$1.01 \times 10^{-5} \sim 9.03 \times 10^{-4}$	

2.2 重金属元素富集程度分析 深圳市三个区大气 PM_{2.5} 中 8 种重金属的 EF 值见表 3。Cd、Cu、Zn 的 EF > 10, 来源为人为排放, 其中 Cd 的 EF 值最高, 人为污染最严重, 是典型的污染元素。Pb、As、Hg、Ni 的富集因子

1.7 统计分析 运用 SPSS 20.0 软件对数据进行统计分析。PM_{2.5} 浓度以及 9 种重金属质量浓度采用均数、中位数、四分位数表示。

2 结果

2.1 PM_{2.5} 浓度及 9 种重金属质量浓度概况 深圳南山区、龙岗区和盐田区三个区 PM_{2.5} 及 9 种重金属质量浓度见表 2。深圳市大气 PM_{2.5} 的质量浓度范围在 $9.01 \times 10^{-3} \sim 1.32 \times 10^{-1} \text{ mg}/\text{m}^3$ 之间, PM_{2.5} 中 9 种重金属元素的浓度范围是 $1.50 \times 10^{-9} \sim 9.03 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$ 。南山和龙岗区 2017 年 PM_{2.5} 浓度平均值均为 $0.043 \text{ mg}/\text{m}^3$, 超过 GB 3095-2012《环境空气质量标准》^[14] 中二级标准浓度限值 ($35 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$), 盐田区 2017 年 PM_{2.5} 的平均值为 $0.032 \text{ mg}/\text{m}^3$, 未超过 GB 3095-2012 的浓度限值, 不过三个区的 PM_{2.5} 浓度平均值均超过了 WHO 的目标限值 ($10 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$)。三个区 PM_{2.5} 浓度月变化趋势图见图 1。PM_{2.5} 浓度春冬季明显较高, 其中冬季最高; 夏季 PM_{2.5} 浓度为全年最低。

南山区 PM_{2.5} 中重金属含量高低顺序为 Zn > Cu > Mn > Pb > Ni > As > Cr > Cd > Hg, 龙岗区 PM_{2.5} 中重金属含量高低顺序为 Zn > Pb > Cu > Mn > As > Ni > Cr > Cd > Hg, 盐田区 PM_{2.5} 中重金属含量高低顺序为 Zn > Pb > Mn > Cu > As > Ni > Cr > Cd > Hg。总体来看, 三个区 PM_{2.5} 中 4 种重金属中的 Pb、Cu、Mn、As 的浓度顺序略有差异外, 其余 5 种重金属的浓度顺序一致。其中盐田区 Zn 的平均浓度 ($2.20 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$) 最高, Hg 的平均浓度 ($1.14 \times 10^{-8} \text{ mg}/\text{m}^3$) 最低。砷、镉、铅、汞的平均浓度均低于 GB 3095-2012 中给出的参考浓度值, 其中 As 的浓度接近国标。

在 1 与 10 之间, 除部分来源于人为活动外, 主要还是自然作用来源; Cr 的 EF < 1, 说明这种元素来源于地壳, 基本不受人为活动的影响。三个区的富集因子有所差异, 龙岗区 Cd 富集程度明显高于南山和盐田区, 南山区 Cu

富集程度明显高于龙岗区和盐田区,盐田区 Zn 富集程度明显高于龙岗区和南山区。

表 3 2017 年深圳市三城区大气 PM_{2.5} 中 8 种金属的富集因子

元素	龙岗	南山	盐田
Pb	9.58	4.92	7.39
Cd	184.84	90.16	135.54
As	7.08	4.13	6.45
Cr	0.90	0.83	0.97
Hg	2.82	1.76	1.36
Cu	21.73	42.34	17.82
Zn	30.46	17.43	46.32
Ni	3.45	3.93	7.39

2.3 健康风险评价 根据健康风险评价模型和参数,计算深圳三个区大气 PM_{2.5} 中 As 等 9 种重金属通过呼

吸途径对成年男性、成年女性和儿童的年均超额危险度,结果见表 4。9 种重金属通过呼吸途径对暴露人群的年均超额危险度在 $3.06\times10^{-13}\sim2.03\times10^{-7}$ 之间,低于人群可接受的危险度水平 (10^{-6})^[15]。从重金属的综合效应来看,9 种重金属的年均超额危险度之和在 $1.72\times10^{-7}\sim3.41\times10^{-7}$ 之间,也低于人群的可接受水平 (10^{-6})。三种人群的年均超额危险度由大到小依次为成年男人、成年女人、儿童。四种致癌污染物中 As 和 Cr 的年均超额危险度比 Cd 高一个数量级,比 Ni 高两个数量级。非致癌污染物中 Hg 的年均超额危险度最低,比 Pb、Mn、Cu 和 Zn 低 2~3 个数量级。

表 4 不同人群的年均超额危险度

元素	龙岗			南山			盐田		
	成年男人	成年女人	儿童	成年男人	成年女人	儿童	成年男人	成年女人	儿童
As	1.40×10^{-7}	1.04×10^{-7}	8.02×10^{-8}	1.20×10^{-7}	8.89×10^{-8}	6.84×10^{-8}	1.25×10^{-7}	9.30×10^{-8}	7.16×10^{-8}
Cd	1.13×10^{-8}	8.38×10^{-9}	6.45×10^{-9}	8.05×10^{-9}	5.98×10^{-9}	4.61×10^{-9}	8.11×10^{-9}	6.03×10^{-9}	4.64×10^{-9}
Cr	1.51×10^{-7}	1.12×10^{-7}	8.64×10^{-8}	2.03×10^{-7}	1.51×10^{-7}	1.16×10^{-7}	1.59×10^{-7}	1.18×10^{-7}	9.09×10^{-8}
Ni	4.72×10^{-9}	3.51×10^{-9}	2.70×10^{-9}	7.86×10^{-9}	5.84×10^{-9}	4.50×10^{-9}	7.24×10^{-9}	5.38×10^{-9}	4.15×10^{-9}
Hg	7.50×10^{-13}	6.50×10^{-13}	1.00×10^{-12}	6.83×10^{-13}	5.93×10^{-13}	9.12×10^{-13}	3.53×10^{-13}	3.06×10^{-13}	4.72×10^{-13}
Pb	2.21×10^{-10}	1.91×10^{-10}	2.95×10^{-10}	1.66×10^{-10}	1.44×10^{-10}	2.22×10^{-10}	1.67×10^{-10}	1.45×10^{-10}	2.23×10^{-10}
Mn	1.76×10^{-10}	1.53×10^{-10}	2.35×10^{-10}	2.58×10^{-10}	2.24×10^{-10}	3.44×10^{-10}	1.73×10^{-10}	1.50×10^{-10}	2.31×10^{-10}
Cu	2.94×10^{-11}	2.55×10^{-11}	3.93×10^{-11}	8.38×10^{-11}	7.27×10^{-11}	1.12×10^{-10}	2.36×10^{-11}	2.05×10^{-11}	3.16×10^{-11}
Zn	4.57×10^{-11}	3.96×10^{-11}	6.10×10^{-11}	3.83×10^{-11}	3.32×10^{-11}	5.11×10^{-11}	6.81×10^{-11}	5.91×10^{-11}	9.09×10^{-11}
合计	3.07×10^{-7}	2.28×10^{-7}	1.76×10^{-7}	3.41×10^{-7}	2.52×10^{-7}	1.94×10^{-7}	3.00×10^{-7}	2.23×10^{-7}	1.72×10^{-7}

3 讨 论

深圳三个区夏季 PM_{2.5} 浓度全年最低,是因为 6~8 月是雨季,且 2017 年多台风天气,频繁的降雨与大风有利于 PM_{2.5} 的扩散和清除。秋季 9 月 PM_{2.5} 浓度升高,是因为雨季后 PM_{2.5} 的扩散速度减慢,在 10 月份 PM_{2.5} 浓度又明显下降,是因为 2017 年 10 月广东省降水显著偏多,较常年同期显著偏多。总体来看,盐田区的 PM_{2.5} 浓度略低于龙岗区和南山区,以 9 月份为例,9 月南山区的 PM_{2.5} 浓度是龙岗区的 1.45 倍,是盐田区的 1.94 倍。盐田更靠近海洋,受台风和降水影响相对明显,利于污染物的扩散,并且盐田区工业污染相对较低,PM_{2.5} 浓度水平相对也较低。

三个区 9 种重金属的浓度分布顺序不完全一致,表明 PM_{2.5} 中重金属的来源有所不同。致癌污染物中的 As 和 Cd,非致癌物中的 Pb 和 Hg 的平均浓度均低于 GB 3095-2012 中的限量值,但是 As 的均值已经接近限量,且每个区有近三分之一的样本的砷含量超过了限量值,说明深圳市空气中存在 As 的污染。As 具有一定的致癌能力和潜在的致畸作用,长期暴露可能

造成急性和慢性中毒。As 受自然源和人为源共同影响,但其主要来自金属冶炼、汽车排放和矿物质燃烧等人为源^[16],我国大部分城市都存在一定程度的 As 污染^[17]。Cd、Cu、Zn 的富集因子大于 10,表明这 3 种重金属受人为影响大,说明深圳市大气 PM_{2.5} 中存在 Cd、Cu、Zn 的污染。其中 Cd 的 EF 值最高,人为污染最严重,是典型的污染元素。Cd 主要来源于工业过程产生的废气,如冶炼、燃煤、垃圾焚烧等。Cd 在大气 PM_{2.5} 中的浓度虽然不是太高,但是其富集因子最高,说明人为污染严重,且镉对人体毒性水平高,因此存在高的潜在生态危害风险,需引起重视。Cr 的 EF<1,说明这种元素基本来源于地壳。

健康风险评价结果与杜金花等^[18]的研究中所做健康风险评价结果一致。致癌物质的人群年均超额危险度高于非致癌物质 2~4 个数量级。As、Cd、Cr 和 Ni 为致癌污染物,对成年男人的致癌风险最大,其次是成年女性,对儿童的致癌风险最小。As 和 Cr 的致癌风险三个区无明显差异,南山区和盐田区 Ni 元素的致癌风险高于龙岗区。Hg、Pb、Mn、Cu 和 Zn 为非致癌污染