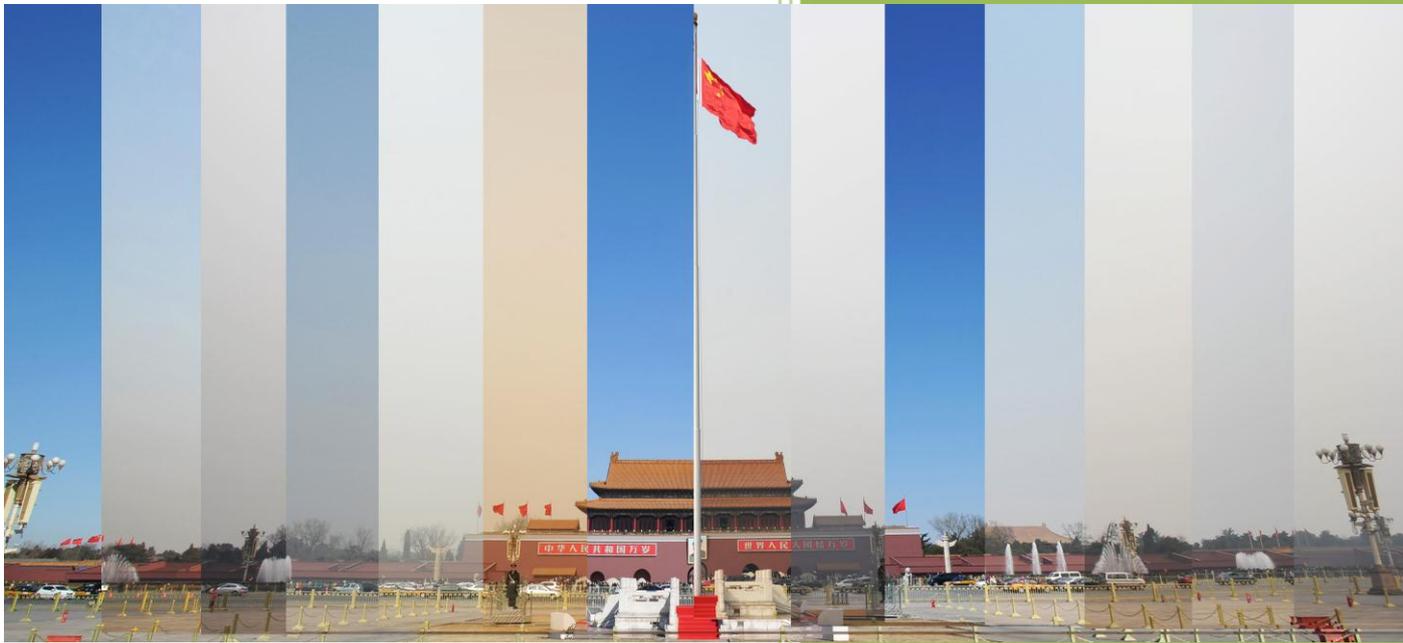


# 2013

## 北京 PM2.5 中重金属浓度检测研究



绿色和平

北京大学公共卫生学院

2013/4/23

# 北京 PM<sub>2.5</sub> 中重金属浓度检测研究

## 目录

(一)	研究背景.....	2
(二)	主要结论.....	2
(三)	北京大气和个体 PM <sub>2.5</sub> 中重金属浓度检测结果.....	3
(1)	北京大气 PM <sub>2.5</sub> 重金属浓度检测结果.....	3
(2)	北京个体 PM <sub>2.5</sub> 重金属暴露浓度检测结果.....	4
(四)	PM <sub>2.5</sub> 中的重金属对健康的危害.....	4
(1)	摄入途径.....	4
(2)	健康累积效应.....	4
(3)	重金属的健康影响.....	4
(4)	易感人群.....	5
(五)	PM <sub>2.5</sub> 中砷的污染源分析及政策建议.....	5
(1)	PM <sub>2.5</sub> 中砷的来源分析.....	5
(2)	政策建议.....	6
(附录一)	个体 PM <sub>2.5</sub> 暴露浓度检测实验方法.....	6
(附录二)	环境中 PM <sub>2.5</sub> 中金属浓度实验方法.....	7
(附录三)	实验局限性.....	7

## （一）研究背景

清洁的空气是人类最基本的健康需求。然而，空气污染在全球范围内仍持续对健康构成严重威胁。<sup>1</sup>

2012年12月18日，绿色和平与北京大学公共卫生学院共同发布的《PM<sub>2.5</sub>的健康危害和经济损失评估研究》指出：PM<sub>2.5</sub>污染对公众健康有致命危害。在现有的空气质量下，2012年北京、上海、广州、西安四城市因PM<sub>2.5</sub>污染造成的超额死亡（早死）人数将高达8572人，因超额死亡而导致的经济损失达68亿人民币。

PM<sub>2.5</sub>容易吸附有害物质，这是它威胁中国公众健康的主要原因之一。不同来源的PM<sub>2.5</sub>其化学组成亦有不同，对健康的影响亦不相同。中国对PM<sub>2.5</sub>的浓度监测刚刚起步，对于PM<sub>2.5</sub>的来源、如何治理PM<sub>2.5</sub>的讨论也刚刚开始，本次研究关注PM<sub>2.5</sub>中的重金属污染以及相应的个体暴露风险。毒理学实验已经表明金属元素是大气颗粒物中造成健康危害的可能性组分。<sup>2</sup>由于PM<sub>2.5</sub>对重金属的携带能力较PM<sub>10</sub>更强，对人体健康的危害更大。<sup>3</sup>因此希望社会各界在讨论PM<sub>2.5</sub>的治理时能更多地考虑如何减少PM<sub>2.5</sub>中有害物质的成分，从而更高效地提升治理污染带来的公众健康效益。

2012年12月3日至2013年1月18日，北京经历了有PM<sub>2.5</sub>监测数据以来最为严重的空气污染。在此期间，绿色和平用PM<sub>2.5</sub>个体采样器分别对北京地区9位志愿者的个体PM<sub>2.5</sub>暴露水平进行监测（共22天，42份样品），并委托北京大学公共卫生学院在其6楼平台对同期（15天）大气中的PM<sub>2.5</sub>进行监测，并对大气及个体样品及其中金属含量进行检测和分析。

## （二）主要结论

通过对北京市大气及个体样本进行重金属浓度检测和分析，结果发现：北京PM<sub>2.5</sub>中砷的浓度偏高，应引起北京市政府及国家环境保护部的充分重视。

- 检测期内，北京PM<sub>2.5</sub>中重金属砷浓度达到日均浓度中位数为23.08纳克/立方米<sup>4</sup>。根据2012年2月发布的《环境空气质量标准》中砷的年平均参考浓度限值为6纳克/立方米，本次研究检测浓度为该限值的3.85倍。其中在重污染天浓度的中位数达到34.68纳克/立方米<sup>5</sup>。期间最高日均浓度值达到70.91纳克/立方米。
- 在15个检测日中，有12天砷的浓度超过《环境空气质量标准》中的年均参考限值，有4天镉的浓度超过年均限值，有2天铅的浓度超过年均参考限值。
- 检测期间，9位志愿者在22天的检测日中，个体砷暴露浓度的中位数为12.13纳克/立方米。在重污染天，个体砷暴露日均浓度的中位数为24纳克/立方米，其中2012年12月19日参与检测的1位志愿者的砷暴露日均浓度达到58.87纳克/立方米。
- 在42人次的检测中，29人次的个体砷暴露浓度超过环境空气中砷的参考年平均浓度限值。
- 与以往研究<sup>6 7 8 9</sup>比较，北京市PM<sub>2.5</sub>中砷的浓度一直处在较高水平，尽管此次检测的结果有所下降，但依旧

<sup>1</sup> [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/3/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_chi.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/3/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_chi.pdf)

<sup>2</sup> 《环境空气中PM<sub>2.5</sub>研究进展》 肖美，郭琳，何宗健

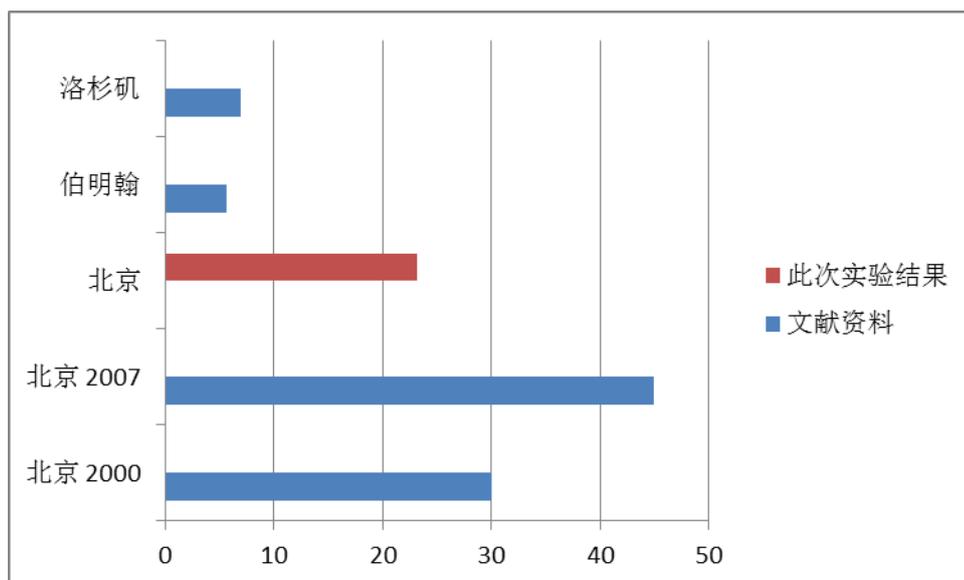
<sup>3</sup> 《采暖期大气中不同颗粒物污染及其重金属分布状况》 林治卿，环境与健康杂志 2005，22(1):33-34

<sup>4</sup> 算术平均值为23.18纳克/立方米

<sup>5</sup> 算术平均值为41.62纳克/立方米

<sup>6</sup> 《北京和阿拉善盟沙尘天气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中化学元素含量变化的研究》[J]. 王巍，陶辉，Dae-Seon Kim，等.环境与健康杂

远高于其他国际城市。



### (三) 北京大气和个体 PM<sub>2.5</sub> 中重金属浓度检测结果

#### (1) 北京大气 PM<sub>2.5</sub> 重金属浓度检测结果

**检测背景:** 本次研究自 2012 年 12 月 9 日至 2013 年 1 月 18 日的 15 个检测日中, 其中有 4 天的空气质量为优良, 6 天的空气质量为轻度或中度污染, 5 天的空气质量为重度污染及以上。采样点位于北医三院附近的北京大学公共卫生学院 6 层天台。

重金属	此次检测结果 (纳克/立方米)	重污染天检测结果 (纳克/立方米)	检测期间 PM <sub>2.5</sub> 中重金属的浓度 超过环境空气中 相应参考 年平均浓度限 值的 天数	中国环境空气 质量标准(年均 值, 纳克/立方 米)	世界卫生组织 <sup>10</sup> (年均 值, 纳克/立方 米)	欧盟 <sup>11</sup> (年均 值, 纳克/立方 米)
砷	23.08	34.68	12/15	6		6
铅	244.10	312.43	2/15	500	500	500
镉	4.20	6.68	4/15	5		5

志,2010(9):763-766

<sup>7</sup> Song Y, Xie S, Zhang Y, et al. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX[J]. Sci Total Environ,2006,372(1):278-286.

<sup>8</sup> Chow JC, Watson JG, Fujita EM, Lu ZQ, Lawson DR, Ashbaugh LL.Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Southern California Air Quality Study. Atmos Environ 1994;28 (12):2061 - 80.

<sup>9</sup> Harrison et al. (199)

<sup>10</sup> Bai X P, Li H, Fang D, et al. [Application research of data assimilation in air pollution numerical prediction][J]. Huan Jing Ke Xue,2008,29(2):283-289.

<sup>11</sup> 《欧盟关于环境空气中几项污染物质量标准制订方法》[J].胡必彬. 环境科学与管理,(0).

## (2) 北京个体 PM<sub>2.5</sub> 重金属暴露浓度检测结果

以往的 PM<sub>2.5</sub> 暴露浓度及 PM<sub>2.5</sub> 中重金属暴露浓度一般采用室外固定点检测的数据。然而，在城市环境中，人们 80% 以上的时间都在室内度过。为了进一步研究不同行为模式的个体 PM<sub>2.5</sub> 暴露浓度及 PM<sub>2.5</sub> 中重金属浓度的真实水平，绿色和平委托北京大学公共卫生学院在 2012 年 12 月 3 日至 2013 年 1 月 19 日期间，利用 PM<sub>2.5</sub> 个体采样器对北京的 9 位志愿者进行取样、检测和分析，检测结果如下：

北京地区个体监测 PM<sub>2.5</sub> 中砷的含量及超国标年均限值占比：

志愿者职业	采样天数	算术均值 (纳克/立方米)	中位数 (纳克/立方米)	超国标年均 限值天数	超国标年均限 值占比 (%)	PM <sub>2.5</sub> 算数均值	PM <sub>2.5</sub> 中位数
歌手	2	35.95	35.95	2	100%	209.61	209.61
软件工程师	5	29.66	22.9	4	80%	81.19	65
户外运动者	5	14.68	14.17	4	80%	116.46	123.76
公司经理	5	14.29	16.08	4	80%	105.21	100.87
公司职员	5	13.95	12.64	4	80%	112.85	117.64
私企老板	5	11.62	4.26	2	40%	132.95	138.65
儿童	5	9.43	6.34	3	60%	38.23	32.34
出租车司机	5	7.98	7.3	3	60%	121.61	105.15
NGO 职员	5	6.91	6.01	3	60%	55.74	56.52

## (四) PM<sub>2.5</sub> 中的重金属对健康的危害

### (1) 摄入途径

PM<sub>2.5</sub> 是许多重金属的载体。<sup>12</sup> 呼吸是重金属进入人体的两条主要途径之一，另外两条途径是通过水和食物摄入。

### (2) 健康累积效应

重金属具有生物累积性，一旦进入动物体内便不容易被排出，在体内累积，而当重金属在体内达到一定累积量就可能致病。<sup>13</sup>

### (3) 重金属的健康影响

砷：1981 年国际癌症研究机构 and 世界卫生组织将砷列为人类致癌物，美国毒物和疾病登记署一直将砷列为第一位危害人体健康的有毒物质。摄入砷可导致神经系统损伤，心血管疾病以及尿道癌。吸入和通过皮肤接触会分别导致肺癌和皮肤癌。

铅：对神经系统、消化系统、造血系统、泌尿系统、心血管系统、免疫系统、内分泌系统等均有不良作用。目前公认的结论是铅暴露没有安全底限（注：即使是微量摄入，也有健康损害），特别是对儿童来说。

镉：可引起肾损伤、骨损伤、长期接触可加大患癌风险等。

- 此外还有研究指出北京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 中金属组分与健康成年人的血压升高的相关性，结果表明砷与收缩压和舒张压成正相关。<sup>14</sup> 慢性暴露于砷和铅与血压升高有关。<sup>15</sup>

<sup>12</sup> <http://www.ec.gc.ca/air/default.asp?lang=En&n=BEC329C4-1>

<sup>13</sup> 北京大学公共卫生学院，潘小川

<sup>14</sup> Wu S, Deng F, Huang J, et al. Blood pressure changes and chemical constituents of particulate air pollution: results from the healthy

- Hong YC 和潘小川等通过分析沙尘暴多发期间，中国北京、内蒙古阿拉善盟及韩国首尔三个地区大气颗粒物中金属元素浓度与学龄儿童最大呼气流速（Peak Expiratory Flow Rate, PEFR）的相关性，发现 PM<sub>2.5</sub> 中的砷、铅、镉与 PEFR 的下降存在统计学相关性。<sup>16</sup>

#### (4) 易感人群

研究表明，人群对环境有害因素的反应存在着差异。尽管多数人在环境污染物作用下仅有生理负荷的增加或出现生理性变化，但是仍有少数人会出现机体功能的严重失调、中毒，甚至是死亡。这类对环境有害因素反应更为敏感和强烈的人群被称为易感人群（敏感人群）。与普通人群相比，易感人群会在更低的暴露水平下出现有害健康效应；或者在相同的环境因素变化条件下，易感人群中出现不良效应的比例会更高，反应更重。儿童、老年人、孕妇及严重的慢性病患者都属于易感人群，需要更加注意自我防护。

## (五) PM<sub>2.5</sub> 中砷的污染源分析及政策建议

### (1) PM<sub>2.5</sub> 中砷的来源分析

燃煤排放是大气中砷的主要来源之一。研究指出煤中约有 1/3 的砷会直接挥发排入大气中，在煤燃烧过程中，原煤砷总量的 84.6% 富集于 PM<sub>2.5</sub> 中进入大气环境，并且可以长距离传输造成大范围污染。<sup>17</sup> 另有众多研究指出冶炼炉<sup>18</sup>、粉煤灰<sup>19</sup>和煤炭燃烧排放的煤烟尘<sup>20</sup>都会导致空气中砷浓度的增加。更有研究指出在煤电厂排放的 PM<sub>2.5</sub> 中，砷含量超过 1000 微克/克，对人体健康造成极大危害。<sup>21</sup> 以此次检测结果来看，PM<sub>2.5</sub> 中的砷应引起北京市政府和环境保护部的充分重视。

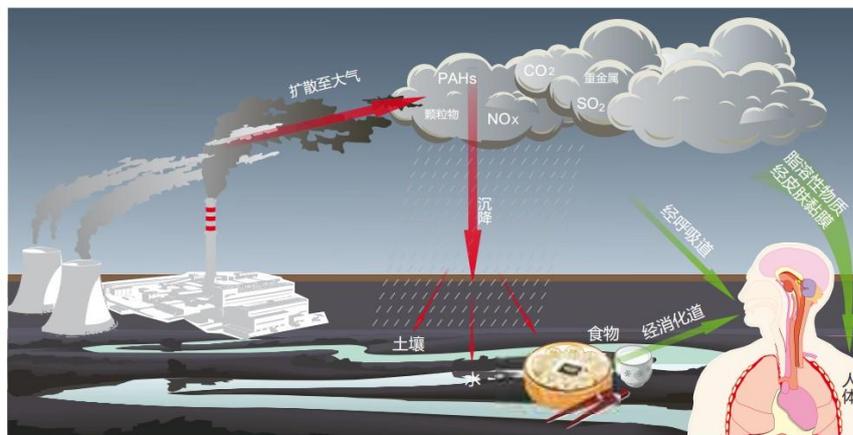


图 2-3 燃煤大气污染物的环境迁移和人体暴露途径示意图

根据统计数据，京津冀地区 2011 年煤炭消费量达到 38420 万吨。其中仅河北省 2011 年的煤炭消费就超过 3 亿吨，占到京津冀地区的 80%<sup>22</sup>，超过欧洲第一大经济体德国。据 2012 年《中国环境统计年鉴》，河北省三大主要污染物排放量占京津冀地区排放总量的 77% 到 90%。由于河北省巨大的能源消费规模，京津冀地区亟需对煤炭使用进行控制，在区域层面上解决空气污染问题。

volunteer natural relocation (HVNR) study[J]. Environ Health Perspect,2013,121(1):66-72.

<sup>15</sup> Mordukhovich I, Wright R O, Hu H, et al. Associations of toenail arsenic, cadmium, mercury, manganese, and lead with blood pressure in the normative aging study[J]. Environ Health Perspect,2012,120(1):98-104.

<sup>16</sup> Hong Y C, Pan X C, Kim S Y, et al. Asian Dust Storm and pulmonary function of school children in Seoul[J]. Sci Total Environ,2010,408(4):754-759.

<sup>17</sup> 《300MW 煤粉锅炉砷排放特征的实验研究》 郭欣, 郑楚光, 陈丹

<sup>18</sup> 《北京 PM<sub>2.5</sub> 污染特征与研究》，杨复沫, 清华大学

<sup>19</sup> 《煤炭的真实成本——随风袭来的“煤尘暴”》，庄国顺, 复旦大学

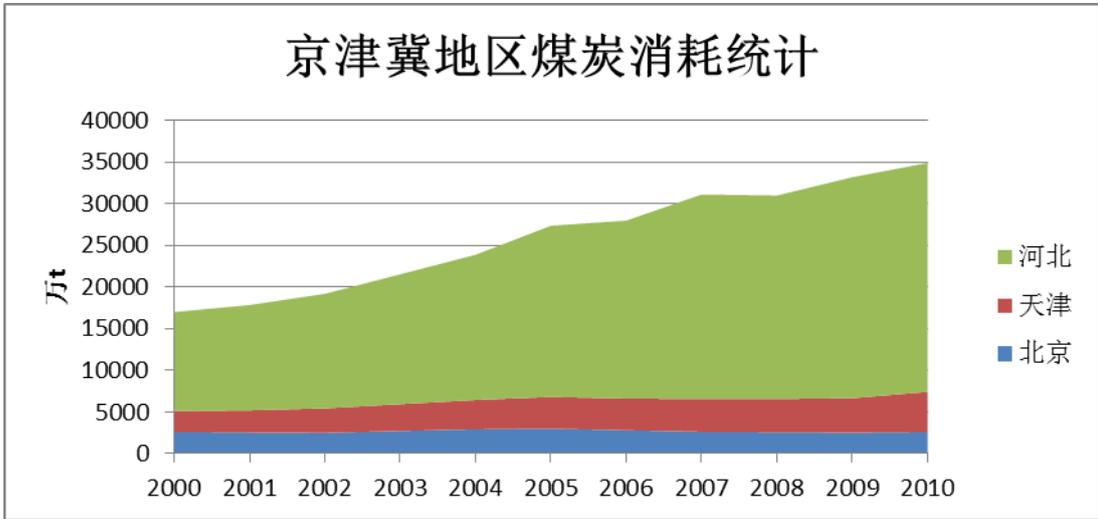
<sup>20</sup> 《PM<sub>2.5</sub> 中多种金属元素测定及分布特征》，彭希珑, 何宗健等

<sup>21</sup> 《燃煤排放可吸入颗粒物中重金属元素分布与富集特征》鲁静, 孙俊民 中国矿业大学, 煤炭资源与安全开采国家重点实验室

<sup>22</sup> 《中国能源统计年鉴 2012》

北京的空气污染问题很大程度上具有区域性和跨境性。根据《大气化学和大气物理学》杂志上发表的一份研究成果，北京 PM<sub>2.5</sub> 中平均 39% 的成分来自外地排放源。同项研究还发现，如果北京持续刮南风，非本地产生的空气传播污染物将占北京 PM<sub>2.5</sub> 的五到七成。<sup>23</sup>

为了治理大气污染，北京市已经提出了在 2015 年将燃煤削减至 1500 万吨的目标<sup>24</sup>。但是北京周边的河北的煤炭消耗依然在迅速扩张。针对目前的情况，我们提出以下四点政策建议



2000 年至 2010 年北京、天津、河北三地的煤炭消耗增长趋势

## (2) 政策建议

- 依据 2012 年 10 月国务院批复的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》，国家环保部应尽快出台国家有毒空气污染物优先控制名录，完善有毒空气污染物的排放标准与防治技术规范。
- 开展重点地区有毒空气污染物监测。并加强对各个地区 PM<sub>2.5</sub> 携带的有害物质的成分与来源的研究。在降低 PM<sub>2.5</sub> 浓度的同时，对于 PM<sub>2.5</sub> 中的重金属等有害物质的污染防治工作也应被重视。
- 加强 PM<sub>2.5</sub> 中的砷对公众健康效应的研究。由于中国能源结构高度依赖煤炭，京津冀、长三角、珠三角更是已占全国 6.3% 的国土面积，消耗了全国 40% 的煤炭，考虑到三大城市群是中国人口最密集的区域，做好大气相应污染源的防治工作显得更加紧迫。
- 考虑到空气污染的区域性，必须通过京津冀地区的区域合作来改善北京地区的情况。因此，必须尽早设置京津冀地区的煤炭消费上限。如果不能有效控制京津冀区域的煤炭消费量，整个京津冀地区的空气质量将很难有明显改观。

## (附录一) 个体 PM<sub>2.5</sub> 暴露浓度检测实验方法

本次 PM<sub>2.5</sub> 个体暴露浓度采样根据 GB 3095-2012《环境空气质量标准》和 HJ618-2011《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定重量法》的规定，通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积的空气，使环境空气中 PM<sub>2.5</sub> 被截

<sup>23</sup> Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games, David G. et al, Atmospheric Environment

<sup>24</sup> 北京市《加快压减燃煤促进空气质量改善的工作方案》

留在已知质量的滤膜上，使用分析天平称量采样前后滤膜的重量差和采样体积，计算出采样时间内的  $PM_{2.5}$  平均浓度。

在本次实验中， $PM_{2.5}$  个体采样器由采样头 (PMI) 与采样泵 (PCXR8 型，美国 SKC 公司) 通过软管连接组成。其中采样泵是采样器抽取空气的动力来源，其流量为 3 升/分钟，由采样人员随身佩戴，可自动记录采样累计时间。采样头用夹子固定在衣领口 (即接近口鼻处呼吸带高度)，过滤掉其中空气动力学直径大于 2.5 微米的颗粒物，将空气动力学直径小于或等于 2.5 微米的颗粒物 (即  $PM_{2.5}$ )，吸附在石英滤膜 (美国 SKC 公司) 上。



$PM_{2.5}$  个体采样器

采样结束后分别将采样前后的滤膜置于恒温恒湿箱中进行恒重，之后使用 XS105 型十万分之一天平 (瑞士梅特勒-托利多公司) 进行称量，其净重值除以标况体积 (通过采样体积换算)，计算出采样期间的  $PM_{2.5}$  的浓度。

另对  $PM_{2.5}$  中的部分金属成分进行分析。本研究的细颗粒物样品由北京大学医学部中心实验室经过 Ultra WAVE 型微波消解仪 (意大利 Milestone 公司) 进行消解，以美国 PE 公司的 DRC-II 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定  $PM_{2.5}$  中的 Cr、Mn、As、Se、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg 和 Pb 的含量。

DRC-II 型电感耦合等离子体质谱仪的仪器参数：雾化气流量：0.96L/min；辅助气流量：1.80L/min；等离子体气流量：15.0L/min；驻留时间：100ms；样品提升量：1ml/min；扫描方式：单点跳峰；分辨率：0.7-0.9aum。

## (附录二) 环境中 $PM_{2.5}$ 中金属浓度实验方法

本次大气  $PM_{2.5}$  的采样点设于北京大学公共卫生学院教学楼位于 6 层的天台。大气  $PM_{2.5}$  监测及其所含的金属成分检测方法同个体  $PM_{2.5}$  暴露监测实验方法。

## (附录三) 实验局限性

1. 依据《环境空气质量标准》，砷的环境监测对象为空气中的砷，而此次实验检测的为  $PM_{2.5}$  中砷的浓度。
2. 中国目前只有关于环境空气中的部分金属的年均值标准，没有日均浓度的标准。本研究采用测定的日均值与该年均值标准进行的比较，在对结果的解释上会有一定局限性。