

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.05.2016110102

曹治国, 陈巧莹, 石玉盟, 等. 两组人群在不同霾污染条件下对灰尘中重金属的真皮暴露评估[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 967-976.

CAO Zhiguo, CHEN Qiaoying, SHI Yumeng, et al. Assessment of dermal exposure to heavy metals in dust for two groups of people under different haze levels[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(5): 967-976.

两组人群在不同霾污染条件下 对灰尘中重金属的真皮暴露评估*

曹治国^{1,2} 陈巧莹¹ 石玉盟¹ 樊欣意¹ 郭浩杰¹ 陈小平¹ 赵磊成¹
陈思¹ 沈墨海¹ 张鑫¹ 闫广轩¹ 王跃思^{3**}

(1. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡, 453007;

2. 清华大学环境学院, 新兴有机污染物控制北京市重点实验室, 北京, 100084;

3. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京, 100029)

摘要 灰尘是一种成分和来源复杂的环境介质, 可以积累大量重金属, 与环境和人类健康密切相关. 本研究对河南省某高校 10 名本科生和 10 名保安分别在不同空气质量“轻度污染”和“重度污染”的情况下进行手掌擦拭采样, 样品经微波消解后使用电感耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS)进行定量检测, 研究两类人群对 9 种典型重金属铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、镍(Ni)、锰(Mn)、钴(Co)的暴露水平和人群差异, 并进行健康风险评估. 结果显示, 整体而言, 两类人群对 Zn(保安 ND—2660 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 本科生 ND—1350 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)的暴露水平最高, Cu(保安 ND—70.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 本科生 0.023—83.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)次之, As(保安 ND—2.34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 本科生 ND—5.72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)、Co(保安 ND—7.93 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 本科生 ND—6.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)最低; 本科生对重金属的皮肤暴露具有性别差异; 两类人群在空气质量为轻度污染条件下的暴露水平比严重污染条件高; 保安的暴露风险较在校本科生高, 但都低于风险阈值, 不具备非致癌风险.

关键词 重金属, 真皮暴露, 灰尘, 灰霾等级, 暴露评估.

Assessment of dermal exposure to heavy metals in dust for two groups of people under different haze levels

CAO Zhiguo^{1,2} CHEN Qiaoying¹ SHI Yumeng¹ FAN Xinyi¹ GUO Haojie¹
CHEN Xiaoping¹ ZHAO Leicheng¹ CHEN Si¹ SHEN Mohai¹ ZHANG Xin¹
YAN Guangxuan¹ WANG Yuesi^{3**}

(1. Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang, 453007, China;

2. Beijing Key Laboratory for Emerging Organic Contaminants Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China;

3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China)

2016年11月1日收稿(Received: November 1, 2016).

* 国家自然科学基金(21607038), 中国博士后科学基金(2015M570629, 2016T90668), 河南师范大学博士科研启动课题(5101219170102), 河南省高等学校重点科研项目计划(15A610005), 河南师范大学博士后流动站建设经费(5101219470205)和2016年度河南省科技攻关(162102110090)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21607038), the Post-doctoral Science Foundation of China(2015M570629, 2016T90668), the Dr. Start Research Project of Henan Normal University(5101219170102), the Key Scientific Research Project of Colleges in Henan Province(15A610005), Henan Normal University Post-doctoral Mobile Stations Construction Funds(5101219470205) and the Science and Technology Research in Henan Province in 2016(162102110090).

** 通讯联系人, Tel: 010-82995275, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-82995275, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

Abstract: Dust is a complex environmental medium, which can accumulate heavy metals, and is closely associated with environmental quality and human health. In this study, 10 undergraduate students and 10 security guards on a university campus were selected as volunteers, and dust samples on their palm skin were collected under two different haze levels. All samples were quantitatively analyzed by ICP-MS after microwave digestion. The contamination level and exposure risk of nine heavy metals including copper (Cu), chromium (Cr), zinc (Zn), arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb), nickel (Ni), manganese (Mn) and cobalt (Co) for the two groups were investigated. Generally, Zn (Security guard ND—2660 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Undergraduate ND—1350 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) represented the highest exposure level for both groups, followed by Cu (Security guard ND—70.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Undergraduate 0.023—83.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). As (Security guard ND—2.34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Undergraduate ND—5.72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) and Co (Security guard ND—7.93 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, Undergraduate ND—6.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) represented the lowest levels. Security guards suffered higher exposure levels of Pb, Cr, Cd, Mn than undergraduates. Gender difference was discovered for the exposure of undergraduates to heavy metals. Heavy metal contamination in light haze pollution level is higher than that in heavy haze pollution level. Non-cancer exposure risk for security guard was higher than that for undergraduate, but all of them were within the acceptable safety threshold, indicating no apparent non-cancer risks.

Keywords: heavy metal, dermal exposure, dust, haze levels, exposure assessment.

城市地表灰尘是包括重金属在内多种污染物的源和汇^[1].在一定动力条件(风力、机动车碾压及人群活动等)作用下,灰尘颗粒物经再悬浮过程进入大气,成为危害环境系统和人类健康的重要环境介质^[2-3].而富集在颗粒物中具有高毒性和持久毒性的重金属,可以通过呼吸、皮肤暴露和膳食途径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损伤,对人体健康危害较大^[4-8],而且我国目前正面临着世界上最复杂的大气复合污染问题,灰霾污染日益呈现出覆盖范围大、浓度水平高、持续时间长的特点,其对人体健康所造成的潜在危险引起了学术界以及全社会的高度关注和担忧^[9-10].因此,在不同霾污染强度条件下开展关于人体皮肤灰尘中重金属污染特征及人体暴露的相关研究并进行健康风险评价,对于监测城市环境健康和环境管理具有重要意义.

通过呼吸和膳食途径对重金属的暴露和人体健康影响的研究很早就受到学术界的广泛关注,而对皮肤暴露的研究相对匮乏.国内常见通过研究 $\text{PM}_{2.5}$ 、地面灰尘中重金属污染进而评价人体对灰尘中重金属的皮肤暴露特征^[11],然而,由于皮肤表面灰尘与 $\text{PM}_{2.5}$ 、地面降尘的成分、来源、粒径组成特征都可能存在差异,这种通过间接取样获得的皮肤暴露评估结果可能与人体的真实暴露状况存在较大误差.皮肤擦拭是近年来逐渐被广泛应用的体表灰尘取样方法,多用于评估人体对灰尘中重金属等有毒污染物的暴露风险,相关研究多见于国外报道,国内类似的报道尚且为数不多^[12-15].目前,我国环境空气质量标准(GB3095—2012)仅规定了环境空气中的 Pb、Cd 和 Cr 的浓度限值,因此有必要探究灰尘中其他典型重金属的环境危害性,并开展相应的健康风险评价.

儿童是灰尘中重金属暴露的高风险人群,关于儿童对灰尘中重金属皮肤暴露及健康风险的相关研究多见于外国报道^[16],相比之下,关于其他类型人群的研究则比较匮乏^[17].保安是一种特殊职业人群,常年在户外、交通密集处执行工作任务,对灰尘的暴露可能高于常人,而本科生作为非职业人群,其工作生活习惯与保安形成强烈对比.因此,本研究选择保安和本科生作为研究对象,量化两类人群在不同空气质量下对灰尘中 9 种典型重金属(Cu、Cr、Zn、As、Cd、Pb、Ni、Mn、Co)的真皮暴露风险,以期对重金属污染防治提供数据支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 采样方案及数据获取

本研究采用湿巾擦拭的方法采集附着在双手皮肤上的灰尘,Ghost Wipe 湿巾是一种用蒸馏水预润湿的非织物制造聚乙烯醇纤维^[18],可以在酸里完全溶解^[19].采样对象为本科生和保安,要求采样对象在

采样前至少 2 h 未洗手.采样所需所有用品规整地放置在整理箱内,保证采样过程有序无污染.采样人员佩戴一次性无粉手套,有顺序地擦拭采样对象的手掌、手心、手指以及指缝两遍,1 个湿巾擦拭两只手作为 1 个样品,放入聚乙烯样品管中于冰箱中零下 4 ℃ 保存.同时对采样对象姓名、年龄、性别、身高、体重、活动内容等进行登记.采样时间为 2015 年 12 月份,在空气质量分别为“轻度污染”(实际记录 AQI 值范围为 90—122)和“重度污染”(实际记录 AQI 值范围为 280—330)条件下对 10 名在校本科生(男女各 5 名)和 10 名保安进行两轮采样,两轮采样的采样对象完全相同.将烘干的样品准确称量后置于消解罐中,用 2 mL 高纯水润湿,使用 8 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸的酸体系采用四步升温的方法进行消解.微波消解升温程序如表 1.消解结束后过 0.45 μm 聚醚砜滤头,稀释 2 倍后用 ICP-MS 进行定量测定.

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

序号 Number	温度 Temperature/℃	时间 Time/min	功率 Power/MPa
1	130	10	7
2	150	10	7
3	180	10	7
4	210	10	7

1.2 暴露模型与参数

本研究以 U.S.EPA 提出的土壤健康风险模型为基本框架,根据美国环境保护局暴露参数手册计算皮肤暴露剂量:

$$ADD = \frac{C \times SA \times PC \times ET \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

式(1)中各参数的含义和单位见表 2.

表 2 日均暴露剂量计算中各参数的含义和单位

Table 2 Definition and units of the parameters in the calculation of average daily exposure

参数 Parameter	含义 Definition	单位 Unit	参数 Parameter	含义 Meaning	单位 Unit
ADD	皮肤暴露对某物质的 日均暴露剂量	mg·(kg·d) ⁻¹	CF	体积转换因子	1 L·(1000 cm ³) ⁻¹
C	物质浓度	mg·kg ⁻¹	EF	暴露频率	d·a ⁻¹
SA	皮肤接触表面积	cm ²	ED	暴露持续时间	a
PC	皮肤渗透系数	cm·h ⁻¹	BW	体重	kg
ET	暴露时间	h·d ⁻¹	AT	平均暴露时间	d
PC	皮肤渗透系数	cm·h ⁻¹	BW	体重	kg
ET	暴露时间	h·d ⁻¹	AT	平均暴露时间	d

由于本文通过擦拭法采样获得的是皮肤表面灰尘中重金属的单位面积浓度,因此将评估模型展为:

$$ADD = \frac{M \times ABS \times N}{BW} \quad (2)$$

其中, M (mg) 为重金属质量; ABS 为皮肤吸收因子 0.001^[20,22],无量纲; N (d⁻¹) 为暴露频次,本文中 N 为采样对象每天的暴露频次,结合相关文献,设定本科生 $N=3$,保安 $N=4$.另外,成年男性手表面积定为 0.088 m²,成年女性定为 0.078 m²^[23].

1.3 健康风险表征

一般而言,环境健康风险评价可以分为致癌物风险评价(无阈污染物健康风险评价)和非致癌物风险评价(有阈污染物健康风险评价)两类.因为缺乏灰尘皮肤接触致癌暴露量参考值^[24],本研究只考虑灰尘中暴露在皮肤上重金属的非致癌效应,本研究采用下式进行健康风险评估:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (3)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (4)$$

其中, HQ 为非致癌风险商, 表征单种污染物的非致癌风险; RfD 为污染物在某种暴露途径下的参考剂量, $[\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}]$, 表示在单位时间单位体重摄取的不会引起人体不良反应的污染物最大量; HI 为多污染物多暴露途径的非致癌总风险; 当 HQ 或 $HI < 1$ 时, 认为风险较小或可以忽略, HQ 或 $HI > 1$ 时认为存在非致癌风险^[25].

1.4 质量控制与质量保证

为了保证数据的准确性与精密性, 在皮肤灰尘样品采集、样品称量、重金属含量分析测定过程中实施了空白分析, 质量控制措施参见文献[26]. 每次处理样品带 1 个全程序空白, 一共 8 个空白, 所有空白分析的测试结果均低于方法检出限^[27] (Mn、Cr、Zn、As、Ni: $0.0568\text{—}0.568 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$; Co、Cu、Cd、Pb: $<0.0568 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 污染特征描述

总体来讲, 保安皮肤表面灰尘中 9 种重金属元素平均浓度大小排列为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{As}$, 本科生皮肤表面灰尘中 9 种重金属元素平均浓度大小排列为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Co}$, 两类人群皮肤灰尘中重金属的浓度及组分特征表现出一定的相似性(表 3).

表 3 皮肤表面灰尘中重金属含量水平 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)

Table 3 Heavy metal concentrations in the dust samples collected from the palun skin

		Cu	Cr	Zn	As	Cd	Pb	Ni	Mn	Co
本科生 Undergraduate	Geomean	10.7	4.89	78.1	2.39	3.66	6.40	9.56	8.77	0.470
	Mean	23.9	12.0	347	1.40	22.6	70.1	6.69	36.0	1.29
	Max	83.4	71.5	1350	5.72	117	496	19.7	179	6.02
	轻度污染 Min	0.109	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.071	<LOQ	<LOQ	0.451	<LOQ
	SD	26.4	22.4	433	1.90	41.3	159	7.20	62.7	2.07
	SV	1.10	1.86	1.25	1.35	1.83	2.27	1.08	1.74	1.60
	Geomean	1.95	3.97	15.3	0	0.116	0.249	2.04	1.12	0.0799
	Mean	3.53	4.78	20.5	<LOQ	0.177	0.325	2.43	1.16	0.085
	Max	8.57	16.7	1130	<LOQ	0.528	1.28	5.34	2.98	0.163
	重度污染 Min	0.023	2.31	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.568	<LOQ	<LOQ
	SD	2.87	4.24	34.3	<LOQ	0.183	0.414	1.42	1.05	0.0542
	SV	0.814	0.886	1.67	<LOQ	1.03	1.270	0.582	0.910	0.641
保安 Security guard	Geomean	20.2	4.03	496	0.390	1.93	7.37	9.75	10.0	1.99
	Mean	36.2	7.40	477	0.940	4.47	14.5	18.1	21.1	2.14
	Max	70.2	22.0	2660	2.34	15.3	35.4	85.0	67.0	7.93
	轻度污染 Min	0.296	0.036	<LOQ	0.003	0.033	0.043	<LOQ	0.049	<LOQ
	SD	25.0	6.37	810	0.872	4.81	10.6	25.4	19.2	2.57
	SV	0.690	0.862	1.70	0.928	1.08	0.735	1.41	0.908	1.20
	Geomean	3.56	1.69	8.50	0.0450	0.184	0.860	2.10	1.95	0.268
	Mean	3.30	2.85	14.0	0.06	0.0842	0.835	1.64	1.10	0.715
	Max	10.7	8.23	55.9	0.120	0.492	1.67	4.91	4.20	5.20
	重度污染 Min	<LOQ	0.148	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	SD	3.45	2.65	19.4	0.122	0.232	1.92	2.17	2.61	1.58
	SV	1.04	0.930	1.39	2.03	2.75	2.30	1.32	2.37	2.22

Zn 的浓度水平比其它 8 种重金属元素普遍高出 1—2 个数量级,其在保安、本科生皮肤灰尘中的浓度范围分别是:ND—2660 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、ND—1350 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。除 Zn 之外,Cu、Mn、Pb、Ni 在保安和本科生皮肤灰尘中的浓度相对较高,其浓度范围分别为:ND—70.2、ND—67.0、ND—35.4、ND—85.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 0.023—83.4、ND—179、ND—496、ND—19.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。Cr、Cd、As、Co 在保安和本科生皮肤灰尘中的浓度水平最低,其浓度范围分别为:0.036—22、ND—15.3、ND—2.34、ND—7.93 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 ND—71.5、ND—117、ND—5.72、ND—6.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。与国外相关研究结果相比,本研究中保安、本科生皮肤表面灰尘中 As、Zn、Cu、Pb 的含量均低于美国纽约儿童数倍乃至 2 个数量级,而 Cd 的浓度却高于该国儿童,表明本研究中所涉及的人群对 Cd 的暴露需要引起进一步重视^[15]。

文献研究表明,河南省郑州市、开封市等地表灰尘中重金属的污染水平排列顺序分别是 Zn>Pb>Cr>Ni>Cu,Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>As>Cd^[28-29]。河南省焦作市、郑州市等大气颗粒物中重金属的污染水平排列顺序分别是 Pb>Cu>Cr>Cd>Co>Ni,Pb>Mn>Cu>Cr>Ni>Cd>Co^[30-31]。本研究的结果与地面降尘和大气颗粒物中重金属的含量顺序都不尽相同,表明成人皮肤表面灰尘中的重金属污染可能受到地面降尘和大气颗粒物的双重影响。

皮肤灰尘中的重金属污染表现出了一定的个体差异,其中本科生在空气质量为轻度污染的情况下,9 种重金属元素的变异系数都大于 1,Cu(1.10)的变异系数最小,Pb(2.27)的变异系数最大。而保安在空气质量为重度污染时,Mn、Pb、Cd、Co、As 变异系数都大于 2,Cd 的变异系数最大(2.75)。由此可见,不同重金属元素在人群个体之间的差异受到重金属元素种类、人群类型、个体生活习惯的影响。

在空气质量分别为重度污染和轻度污染条件下,9 种重金属元素之间的相关性基本一致,以下就空气质量为轻度污染时进行分析。基于 Pearson 相关性分析(表 4),可将 9 种重金属分为 3 类,一类是 Co、Cr、Pb、Mn、Cd,另一类是 Zn、Ni 和 Cu,第三类是 As。每一类重金属元素之间均存在不同程度的相关性,只有 As 与其它 8 种重金属元素之间的相关性都较低。第一类重金属元素主要来自于自然源和交通源,如 Co、Mn 主要来源于自然源^[32],Pb 主要来源于燃煤烟尘和汽车尾气^[33],Cr 主要来源于电镀金属和制动部件磨损,Cd 主要来自于轮胎磨损、杀虫剂的使用;第二类重金属元素主要来自于工业源,Cu 主要来自于电镀金属、轴承及制动部件磨损、杀菌剂和杀虫剂,Zn 主要来自于汽车轮胎磨损和发动机润滑油,Ni 主要来自于柴油和汽油、润滑油、金属电镀、轴衬磨损、沥青路面;第三类重金属元素 As 主要来源于矿物燃料的燃烧、颜料和杀虫剂的使用^[34-38]。

2.2 性别对本科生皮肤重金属污染特征的影响

图 1 显示了空气质量为轻度污染时不同性别在校本科生(男女各 5 名)皮肤表面灰尘中重金属含量的差异情况。在 9 种重金属元素中,Cu、Cr、Zn、Pb、Ni、Mn 在不同性别之间表现出了差异,以下对此 6 种重金属进行分析。其中男生体表灰尘中 Cr、Pb、Ni、Mn 的浓度高于女生;而女生体表灰尘中的 Cu、Zn 的浓度却高于男生。其中 Cr 在男生体表灰尘中的平均浓度为 13.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,约是女生体表灰尘中浓度的 2 倍;而 Cu 在女生体表灰尘中的平均浓度为 20.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,约是男生的 3 倍。空气质量为重度污染时,9 种重金属暴露水平基本没有性别差异,且重金属含量较低。

总体来讲,Cr、Pb、Mn 等 3 种元素的污染源主要在室外,其中 Mn 主要来源于自然源^[32],而 Pb 主要来源于燃煤烟尘和汽车尾气^[33],Cr 主要来自于电镀金属、轴承及制动部件磨损^[36]。Cr、Zn、Ni、Mn 等几种元素在男生体表灰尘中的浓度更高,可能主要原因在于男生进行室外活动比女生多。而女生皮肤灰尘中 Cu、Zn 的含量大于男生,可能与女生使用护肤品有关,因为 Zn 的化合物常被作为化妆品的原料或辅料,且 Cu 与 Zn 具有相似的来源^[39-42]。

在空气质量为轻度污染条件下,在篮球场采样的两位本科生皮肤灰尘中 Pb 的平均含量约是其他 8 名本科生(花园)皮肤灰尘中平均含量的 100 倍,Cd、Cr、Mn、Co 的平均含量约是其他本科生的 20 倍,Cu、Zn、Ni、As 的平均含量约是其他本科生的 3 倍,且 9 种重金属元素平均浓度大小排序发生改变(Zn>Pb>Mn>Cd>Cr>Cu>Ni>Co>As),与其他个体相比,Pb 与 Cd 在皮肤灰尘中的相对污染水平大幅提高,Cu 的相对污染水平大幅降低。表明个体行为习惯的差异会对人体表灰尘中的重金属的暴露路径、暴露量产生显著影响。

表 4 轻度污染条件下重金属元素浓度的 Pearson 相关性

Table 4 Pearson correlations between heavy metal concentrations under light pollution

		Cu	Cr	Zn	Pb	Mn	Co	As	Ni	Cd
本科生 Undergraduate	Cu	1								
	Cr	0.539	1							
	Zn	0.958**	0.470	1						
	Pb	0.463	0.992**	0.407	1					
	Mn	0.507	0.958**	0.452	0.957**	1				
	Co	0.549	0.960**	0.493	0.952**	0.996**	1			
	As	0.561	0.149	0.577	0.057	0.194	0.248	1		
	Ni	0.769**	0.718*	0.743*	0.684	0.692*	0.705*	0.418	1	
	Cd	0.454	0.946**	0.406	0.956**	0.996**	0.987**	0.132	0.681*	1
保安 Security guard	Cu	1								
	Cr	0.666*	1							
	Zn	-0.265	-0.265	1						
	Pb	0.792**	0.707*	-0.065	1					
	Mn	0.725*	0.766*	-0.122	0.910**	1				
	Co	0.438	0.448*	0.273	0.299	0.131	1			
	As	0.744*	0.507	-0.221	0.750*	0.817**	-0.169	1		
	Ni	0.100	0.351	-0.283	-0.137	0.115	0.025	0.008	1	
	Cd	0.654*	0.711*	-0.134	0.770**	0.923**	0.089	0.746*	0.075	1

** 在 0.01 水平上显著相关; * 在 0.5 水平上显著相关。

** Significant correlation on the 0.01 level; * Significant correlation on the 0.5 level.

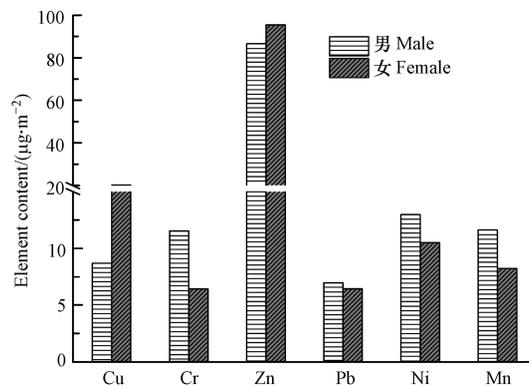


图 1 男女生对重金属的几何平均暴露水平

Fig.1 Level of heavy metals for male and female students

2.3 空气质量对重金属皮肤暴露的影响及人群差异

空气污染程度对于人体皮肤灰尘中部分重金属的污染水平产生了一定的影响,且对保安表现得尤为明显(图 2,表 3).对于保安而言,6 种重金属(Cu、Cd、Zn、Pb、Ni、Mn)的浓度在空气质量为轻度污染条件下比重度污染时高 3 倍以上,它们在空气质量为轻度污染条件下的几何平均浓度分别为 20.2、1.93、496、7.37、9.75、10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.对于本科生而言,9 种重金属元素在皮肤灰尘中的浓度均表现出空气质量为轻度污染条件下的污染水平高于重度污染.特别是 Mn 和 Ni 两种元素,在空气质量为轻度污染和重度污染条件下的几何平均浓度分别为 8.77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 9.56 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 1.12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 2.04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

有研究表明^[43],霾污染有助于重金属在空气中的积累,空气质量为重度污染时大气颗粒物含量升高的幅度比重金属含量升高幅度大时,可能单位皮肤面积上重金属含量减少,同时空气质量为轻度污染时,人们防护意识相对较弱,室外停留时间较长,可能是导致重金属暴露量在空气质量为轻度污染时较高的原因.此外,AQI 值与重金属污染程度之间并无必然联系,也可能是导致本研究中出现空气质量与

重金属暴露量呈现出负相关的原因之一。

在人群差异方面,总体上,在空气质量为轻度污染条件下,保安皮肤灰尘中重金属的含量普遍与本科生相当,特别是对 Pb、Ni、Mn 等几种重金属;在空气质量为严重污染条件下,保安皮肤灰尘中 Zn、Cr 的含量远低于本科生(表 3)。这反映出保安对灰尘中重金属元素的暴露受到天气状况的影响更加显著。可能因为保安长期在室外工作,而大学生则更多的在室内活动,前者对灰尘中重金属的暴露更易受到天气条件的影响。

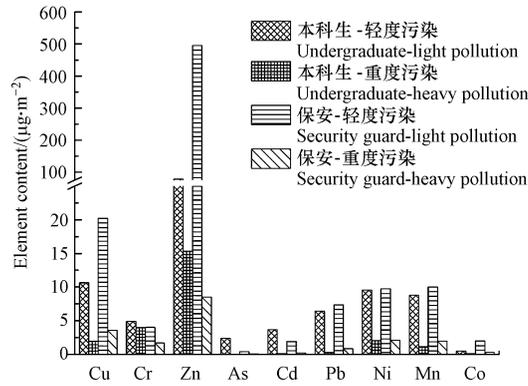


图 2 两种霾污染条件下重金属的几何平均浓度

Fig.2 Average contents of heavy metals in two different pollution

2.4 暴露量计算与健康风险评价

在空气质量为轻度污染情况下,本科生和保安对灰尘中重金属的暴露量大小排序分别为:Zn>Pb>Mn>Cu>Cd>Cr>Ni>Co>As, Zn>Cu>Mn>Ni>Pb>Co>Cr>Cd>As(表 5)。

表 5 本科生、保安在两种空气质量情况下 ADD 及 HQ 参数统计

Table 5 The ADD and HQ of college students and security guards under two pollution conditions

		ADD Light	ADD Heavy	HQ Light Min	HQ Light Mean	HQ Light Max	HQ Heavy Min	HQ Heavy Mean	HQ Heavy Max
本科生 Undergraduate	Cu	9.40×10^{-8}	1.6×10^{-8}	3.8×10^{-8}	7.8×10^{-6}	2.5×10^{-5}	7.5×10^{-9}	1.3×10^{-6}	3.2×10^{-6}
	Cr	4.30×10^{-8}	2.10×10^{-8}	<LOQ	7.90×10^{-4}	3.90×10^{-3}	1.80×10^{-4}	3.60×10^{-4}	1.30×10^{-3}
	Zn	1.20×10^{-6}	8.20×10^{-8}	<LOQ	2.10×10^{-5}	8.10×10^{-5}	<LOQ	1.40×10^{-6}	8.50×10^{-6}
	As	1.10×10^{-9}	<LOQ	<LOQ	8.90×10^{-6}	1.70×10^{-4}	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Cd	8.40×10^{-8}	6.60×10^{-10}	3.00×10^{-5}	8.40×10^{-3}	3.80×10^{-2}	<LOQ	6.60×10^{-5}	2.30×10^{-4}
	Pb	2.50×10^{-7}	1.80×10^{-9}	<LOQ	4.70×10^{-4}	3.10×10^{-3}	<LOQ	3.50×10^{-6}	1.10×10^{-5}
	Ni	2.70×10^{-8}	1.10×10^{-8}	<LOQ	4.90×10^{-6}	1.30×10^{-5}	3.70×10^{-7}	2.00×10^{-6}	4.10×10^{-6}
	Mn	1.30×10^{-7}	5.10×10^{-9}	1.10×10^{-6}	7.40×10^{-5}	3.30×10^{-4}	<LOQ	2.80×10^{-6}	6.90×10^{-6}
	Co	4.80×10^{-9}	3.70×10^{-10}	<LOQ	8.00×10^{-5}	3.30×10^{-4}	<LOQ	6.20×10^{-6}	1.30×10^{-5}
保安 Security guard	Cu	2.43×10^{-7}	1.66×10^{-8}	2.78×10^{-6}	2.14×10^{-5}	5.21×10^{-5}	<LOQ	1.51×10^{-6}	4.69×10^{-6}
	Cr	4.57×10^{-8}	1.36×10^{-8}	2.88×10^{-4}	8.39×10^{-4}	2.15×10^{-3}	1.27×10^{-5}	2.47×10^{-4}	6.90×10^{-4}
	Zn	2.59×10^{-6}	6.86×10^{-8}	<LOQ	5.77×10^{-5}	2.60×10^{-4}	<LOQ	1.31×10^{-6}	5.13×10^{-6}
	As	5.44×10^{-9}	<LOQ	4.68×10^{-6}	4.65×10^{-5}	1.12×10^{-4}	<LOQ	<LOQ	5.02×10^{-6}
	Cd	3.04×10^{-8}	4.19×10^{-10}	1.96×10^{-4}	3.29×10^{-3}	8.95×10^{-3}	<LOQ	4.50×10^{-5}	2.34×10^{-4}
	Pb	8.40×10^{-8}	<LOQ	2.57×10^{-5}	1.68×10^{-4}	3.95×10^{-4}	<LOQ	<LOQ	1.51×10^{-5}
	Ni	1.15×10^{-7}	7.97×10^{-9}	<LOQ	2.44×10^{-5}	7.92×10^{-5}	<LOQ	1.48×10^{-6}	4.84×10^{-6}
	Mn	1.21×10^{-7}	5.42×10^{-9}	1.00×10^{-5}	7.50×10^{-5}	2.18×10^{-4}	<LOQ	2.92×10^{-6}	1.23×10^{-5}
	Co	4.89×10^{-8}	1.10×10^{-9}	<LOQ	1.21×10^{-3}	6.35×10^{-3}	<LOQ	1.86×10^{-5}	4.04×10^{-5}

本科生对 Zn、Pb、Mn、Cu 的暴露量最大,其均值分别为: 1.20×10^{-6} 、 2.50×10^{-7} 、 1.30×10^{-7} 、 $9.40 \times 10^{-8} \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,而保安对 Zn、Cu、Mn、Ni 的暴露量最大,其均值分别为: 2.59×10^{-6} 、 2.43×10^{-7} 、 1.21×10^{-7} 、 $1.15 \times 10^{-7} \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。由于保安暴露频次大,其暴露量约是本学生的 10 倍。在空气质量为重度污

染时,其暴露量大小排序基本一致,除 Co 的暴露量保安是本科生的10倍、Ni 的暴露量本科生是保安的10倍外,保安与本科生对其他8种重金属元素的暴露量含量相当。

结合每种金属元素的 RfD 值,计算了9种金属元素的 HQ 及 HI 值,总体上来讲,本科生在两种空气质量情况下9种重金属的非致癌风险商 HQ<1,非致癌总风险 HI<<1,可以忽略其风险,即对人体基本上没有危害;保安在两种空气质量情况下9种重金属的非致癌风险商 HQ<1,非致癌总风险 HI<1,对人体造成的健康风险较本科生略高,但都低于风险阈值,不具备非致癌风险.然而,本科生4号、5号和保安9号在空气质量为轻度污染条件下非致癌风险较大,HI 分别为 0.046、0.037、0.015(表6)。

重金属健康风险的大小除了与暴露剂量有关以外,也与重金属不同毒性或 RfD 有关^[44].本文涉及的9种重金属元素的 RfD 值分别为: Cu: 1.20×10^{-2} , Cr: 6.00×10^{-5} , Zn: 6.00×10^{-2} , As: 1.23×10^{-4} , Cd: 1.00×10^{-5} , Pb: 5.25×10^{-4} , Ni: 5.40×10^{-3} , Mn: 1.80×10^{-3} , Co: 6.00×10^{-5} .毒性从小到大依次为 Zn<Cu<Ni<Mn<Pb<As<Cr=Co<Cd.因此在本研究中 Zn 的暴露剂量虽然是9种重金属中最大的,但暴露风险却较低;As 和 Co 的暴露剂量最小,但由于毒性大,暴露风险也较大;Cd 的毒性最强,尤其需要注意 Cd 通过皮肤暴露途径对校园保安的暴露风险较高。

表6 本科生、保安在两种空气质量情况下非致癌总风险 HI($\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$)

Table 6 HI of two types of people under two pollution conditions

保安 Security guard	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
HI 轻度污染	0.00086	0.000895	0.0029	0.00374	0.00295	0.00416	0.00182	0.00528	0.015	0.0121
HI 重度污染	0.00035	0.000736	0.000652	0.000439	0.000164	0.000209	0.000	0.000	0.000	0.0004
本科生 Undergraduate	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
HI 轻度污染	0.0019	0.00076	0.00045	0.046	0.037	0.0025	0.0049	0.0035	0.00017	0.0004
HI 重度污染	0.000093	0.00024	0.00051	0.00034	0.00043	0.00047	0.00016	0.00025	0.0014	0.0001

3 结论(Conclusion)

(1)不同空气质量条件下,两类人群对 Zn 元素的皮肤暴露水平始终最高,Cu 元素次之,As、Co 最低。

(2)本科生对重金属的皮肤暴露具有性别差异,男生对灰尘中重金属的皮肤暴露水平比女生相对较高,这可能与男生进行室外活动较多有关。

(3)两类人群对灰尘中重金属的暴露量在空气质量为轻度污染时比严重污染条件要高。

(4)本科生和保安在两种空气质量条件下对重金属的暴露风险都低于风险阈值,不具备非致癌风险,但保安的暴露风险较本科生高。

参考文献(References)

- [1] 常静,刘敏,侯立军,等.城市地表灰尘的概念、污染特征与环境效应[J].应用生态学报,2007,18(5):1153-1158.
CHANG J, LIU M, HOU L J, et al. Concept pollution character and environmental effect of urban surface dust[J]. Journal of Applied Ecology, 2007, 18(5):1153-1158(in Chinese).
- [2] INYANG H I, BAE S. Impacts of dust on environmental systems and human health [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132(1): 5-6.
- [3] LLOYD P J, FREEMAN N C, MILLETTE J R. Dust: A metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization [J]. Environmental Health Perspectives, 2002, 110(10): 969-983.
- [4] WRIGHT D A, WELBOURN P. Environmental Toxicology [M]. Canada: Cambridge University Press, 2002, 68-71.
- [5] 王玉秋,马永民,戴树桂.可吸入颗粒物毒性与 Fenton 反应[M].北京:化学工业出版社,2005.
WANG Y Q, MA Y M, DAI S G. The toxicity of particulate matter and Fenton reaction[M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2005(in Chinese).
- [6] 王春梅,欧阳华.沈阳市环境铅污染对儿童健康的影响[J].环境科学,2003,24(5):17-22.

- WANG C M, OU Y H, et al. Impact of lead pollution in environment on children's health in Shenyang City[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(5): 17-22(in Chinese).
- [7] ADAMSON Y R, PRIEDITIS H, HEDGECOCK C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000, 166(2): 111-119.
- [8] DONALDSON K, BROWN D M, MITCHELL C, et al. Free radical activity of PM₁₀: Iron-mediated generation of hydroxyl radicals[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1997, 105: 1285-1289.
- [9] LIU Q J, BAUMGARTNER, Y. ZHANG, et al. Source apportionment of Beijing air pollution during a severe winter haze event and associated pro-inflammatory responses in lung epithelial cells[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 126: 28-35.
- [10] 曹军骥, PM_{2.5}与环境[M].北京:科学出版社, 2014.
- CAO J J. The environment and PM_{2.5}[M]. Beijing: The Science Press, 2014(in Chinese).
- [11] 陈培飞. 校园 PM_{2.5}中重金属的污染特征及健康风险评价[D].天津:天津理工大学, 2014.
- CHEN P F. Assessment on heavy metal pollution characteristics and human health risk exposure over ambient PM_{2.5} in campus[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2014(in Chinese).
- [12] DRAPPER D, TOMLINSON R, WILLIAMS P. Pollutant concentrations in road runoff southeast Queensland case study[J]. *Journal of Environment Energy. ASCE*, 1999, 126(4): 313-320.
- [13] LIDEN C, SKARE L, NISE G, et al. Deposition of nickel, chromium, and cobalt on the skin in some occupations-assessment by acid wipe sampling [J]. *Contact Dermatitis*, 2008, 58: 347-354.
- [14] MCDONALD L T, RASMUSSEN P E, CHENIER M, et al. Christine levesque extending wipe sampling methodologies to elements other than lead[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 13: 377-383.
- [15] MARK P T, DANIELLE C, LOUISE J K, et al. Environmental lead exposure risks associated with children's outdoor playgrounds[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 447-454.
- [16] GLORENNEC P, LUCAS J P, MANDIN C, et al. French children's exposure to metals via ingestion of indoor dust, outdoor playground dust and soil: Contamination data[J]. *Environment International*, 2012, 45: 129-134.
- [17] 朱晓楼, 沈超峰, 黄蓉浪, 等. 多氯联苯的膳食暴露与健康风险评价研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(1): 11-18.
- ZHU X L, SHEN C F, HUANG R L, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBS) dietary exposure and health risk assessment is reviewed [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(1): 11-18(in Chinese).
- [18] BOENIGER M. A comparison of surface wipe media for sampling lead on hands[J]. *Occupational and Environmental Hygiene*, 2006, 3(8): 428-434.
- [19] HARPER M, HALLMARK T S, BARTOLUCCI A A, et al. A comparison of methods and materials for the analysis of leaded wipes[J]. *Environment Monitoring*, 2002, 4(6): 1025-1033.
- [20] FERREIRA-BAPTISTA L, DE MIGUEL E. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 4501-4512.
- [21] U.S. EPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites [R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, 2002.
- [22] 姜林, 王岩. 场地环境评价指南[M].北京:中国环境科学出版社, 2004: 45-47.
- JIANG L, WANG Y. The site environmental assessment guidelines[M]. Beijing, China Environmental Science Press, 2004: 45-47 (in Chinese).
- [23] 王喆, 刘少卿, 陈晓民, 等. 健康风险评估中中国人皮肤暴露面积的估算[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(1): 152-156.
- WANG Z, LIU S Q, CHEN X M, et al. Estimates of the exposed dermal surface area of Chinese in view of human health risk assessment [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(1): 152-156(in Chinese).
- [24] 胡二邦. 环境风险评估实用技术和方法[M].北京:中国环境科学出版社, 2000: 163-180.
- HU E. The techniques and methods of environmental risk and assessment[M]. Beijing, China Environmental Science Press, 2000: 163-180 (in Chinese).
- [25] 曹治国, 余刚, 吕香英, 等. 北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1208-1218.
- CAO Z G, YU G, LV X Y, et al. Particle size distribution, seasonal variation characteristics and human exposure assessment of heavy metals in typical settled dust from Beijing[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1208-1218(in Chinese).
- [26] 马玲, 康苏花, 冯媛, 等. 大气颗粒物源解析监测中的质量控制[J]. *河北工业科技*, 2014, 31(6): 542-546.
- MA L, KANG S H, FENG Y, et al. Quality control in the source apportionment of atmospheric particular matter[J]. *Industrial Science and Technology in Hebei*, 2014, 31(6): 542-546(in Chinese).
- [27] 朱培瑜, 戴秀丽, 魏轲. 浅析电感耦合等离子体质谱法测定水中镉的质量控制[J]. *环境研究与监测*, 2014, 2(1): 36-38.
- ZHU P Y, DAI X L, WEI K. Shallow of inductively coupled plasma mass spectrometry determination of cadmium in water quality control [J]. *Environmental Research and Monitoring*, 2014, 2(1): 36-38(in Chinese).
- [28] 徐欣, 不同等级城镇居民点地面灰尘重金属含量与分布-以郑州市、中牟县城和韩寺镇为例[D]. 郑州:河南大学, 2010.

- XU X. Distribution and concentrations of heavy metals in surface dust in different-scale-cities: A city study of Zhengzhou, Zhongmou and Hansi[D]. Zhengzhou: Henan University, 2010(in Chinese).
- [29] 段海静, 蔡晓强, 阮心玲, 等. 开封市公园地表灰尘重金属污染及健康风险[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2972-2980.
DUAN H J, CAI X Q, RUAN X L, et al. Assessment of heavy metal pollution and its health risk of surface dusts from parks of Kaifeng, China[J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 2972-2980(in Chinese).
- [30] 曹宁, 典型燃煤城市冬季小学室内外可吸入颗粒物污染特征和健康风险评估[D]. 焦作: 河南理工大学, 2015.
CAO N. Pollution characteristics of indoor and outdoor inhalable particle and health risk assessment from a typical coal-burning city primary school in winter[D]. Jiaozuo: Henan University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).
- [31] 路新燕, 郑州市空气颗粒物污染状况调查及研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
LU X Y. Concentrations and elemental components of TSP, PM₁₀, PM_{2.5} in ambient Zhengzhou[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010(in Chinese).
- [32] DIANA M F, MARGARITA D LA, MARIA L D L, et al. Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, Mexico[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 276-288.
- [33] ZHANG G L, TAN M G, LI X L, et al. Comprehensive study of lead pollution in atmospheric aerosol of Shanghai[J]. Environmental Science, 2006, 27(5): 831-836.
- [34] ZHANG X M, LUO K L, SUN X Z, et al. Mercury in the topsoil and dust of Beijing City[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368: 713-722.
- [35] WILCKE W, MULLER S, KANCHAKOOL N, ZECH W, et al. Urban soil contamination in Bangkok: Heavy metal and aluminium partitioning in top soils[J]. Geoderma, 1998, 86: 211-228.
- [36] AL-SHAYEP S M, SEAWARD M R D. Heavy metal content of roadside soils along ring road in Riyadh (Saudi Arabia) [J]. Asian Journal of Chemistry, 2001, 13: 407-423.
- [37] AKHTER M S, MADANY I M. Heavy metal in street and house dust in Bahrain. [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1993, 66: 111-119.
- [38] TSAI Y I, KUO S C, LIN Y H, et al. Temporal characteristics of inhalable mercury and arsenic aerosols in the urban atmosphere in southern [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 3401-3411.
- [39] 熊文良, 童雄. 云南铅锌矿存在的问题与对策[J]. 国外金属矿选矿, 2003, 40(8): 9-14.
XIONG W L, TONG X. Yunnan lead-zinc ore dressing existing problems and measus[J]. Metallic Ore Dressing at Abroad, 2003(8): 9-14(in Chinese).
- [40] 徐红江, 张延安. 低品位氧化锌矿冶金进展[J]. 有色矿冶, 2009, 25(2): 28-30.
XU H J, ZHANG T A. Progress in metallurgy of low-grade zinc oxide ores[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2009, 25(2): 28-30 (in Chinese).
- [41] 刘守信, 师伟红. 某铜铅锌多金属矿石选矿实验研究[J]. 现代矿业, 2009(10): 64-67.
LIU S X, SHI W H. Test research on mineral processing of a Cu-Pb-Zn Complex Ore[J]. Modern Mining, 2009(10): 64-67(in Chinese).
- [42] 肖巧斌, 历平. 西藏某铜铅锌多金属矿选矿工艺研究[J]. 有色金属, 2008, 2(1): 1-5.
XIAO Q B, LI P. Research on the mineral processing technology of certain a copper lead-zinc multimatellic ore in tibey[J]. Non-ferrous metal, 2008, 2(1): 1-5(in Chinese).
- [43] HONG Q Q, XIE Z Q, LIU C, et al. Speciated atmospheric mercury on haze and no-haze days in an island city in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16: 13807-13821.
- [44] 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估[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 1021-1028.
LI P, XUE S Y, WANG S L, et al. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Lanzhou [J]. Environmental Science, 2014, 35(3): 1021-1028(in Chinese).