综述
Review

我国空气质量较差的10个城市2005—2017年大气颗粒物水平、影响因素及化学组分

张瑛，杨婧，陈晓倩，殷浩文

上海市检测中心生物与安全检测实验室，上海 201203

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19031

摘要：

本文就石家庄、邯郸、邢台、保定、唐山、太原、西安、衡水、郑州和济南市这10个空气质量较差的城市，从大气颗粒物水平、影响因素和化学组分3个方面对2005—2017年大气颗粒物的研究进展作简要概述。尽管这10个城市大气颗粒物污染情况总体比过去几年有所改善，但空气污染形势依旧严峻。大气颗粒物水平的影响因素包括常住人口数量、颗粒物来源、城市地理位置及气象气候条件。人类活动排放是这10个城市大气颗粒物的主要来源，以燃煤源、机动车源、二次源、扬尘源为主，在采暖期燃煤源的贡献率会有所增加。这10个城市多属于亚湿润和亚干旱地区，温带季风气候。大气颗粒物主要由水溶性离子、有机碳和元素碳、重金属和有机组分组成。总体而言，尽管我国在大气颗粒物的研究方面已经开展了许多工作，但仍有一些不完善的地方，如对大气颗粒物的研究比较零散、间断，缺乏系统性，很难进行深入的比较和分析。未来大气颗粒物的研究应进一步系统且全面地开展更多的监测、组分分析、毒性检测及源解析等工作。

关键词：大气颗粒物；地理位置；气象；气候；源解析；化学组分

Levels, influencing factors, and chemical constituents of atmospheric particulates in 10 cities with poor air quality in China in 2005–2017

ZHANG Ying, YANG Jing, CHEN Xiao-qian, YIN Hao-wen (*Bioassay and Safety Assessment Laboratory, Shanghai Academy of Public Measurement, Shanghai* 201203*, China*)

Abstract:

This paper briefly overviewed the research advances on pollution levels, influencing factors, and chemical constituents of atmospheric particulates in 10 cities with poor air quality in China from 2005 to 2017, including Shijiazhuang, Handan, Xingtai, Baoding, Tangshan, Taiyuan, Xi'an, Hengshui, Zhengzhou, and Jinan. Although atmospheric particulates pollution levels in the 10 cities have been reduced in recent years, the problem is still grave. The influencing factors of atmospheric particulates include resident population, source of particulates, city geographical location, meteorology, and climate. Emissions from anthropogenic activities such as coal burning, diesel vehicles, secondary pollution, and dust are the main sources of atmospheric particulates in the selected cities, and the contribution rate of coal burning source is expected to increase in heating season. Most of the 10 cities are in semi-arid and semi-humid zones, with temperate monsoon climate. The atmospheric particulates are composed of water-soluble ions, organic carbon and element carbon, heavy metals, and organic constituents. In general, although a lot of work has been done in the study of atmospheric particulates in China, there is still space for improvement. For example, the studies of atmospheric particulates are fragmented, discontinuous, and unsystematic, making it difficult to conduct in-depth comparison and analysis. In the future, therefore, more systematic and comprehensive monitoring, component analyses, toxicity tests, and source analyses should be carried out in the study of atmospheric particulates.

Keywords: atmospheric particulate; geographical location; meteorology; climate; source analysis; chemical constituent

从二十世纪七十年代起，人们开始广泛关注大气颗粒物污染对人体健康的危害，欧美国家开始研究大气颗粒物。我国在二十世纪八十年代制定了大气颗粒物浓度限值，1996年将PM_{10}纳入空气质量日报中，并制定了PM_{10}的监

基金项目
上海市区大气$PM_{2.5}$的环境遗传毒性研究（14ZR1435500）

作者简介
张瑛（1986—），女，本科，工程师；
E-mail：zhangy@apm.sh.cn

通信作者
殷浩文，E-mail：yinhw@apm.sh.cn

利益冲突 无申报
收稿日期 2019-01-17
录用日期 2019-08-15

文章编号 2095-9982(2019)10-0970-09
中图分类号 R122
文献标志码 A

▸引用
张瑛，杨婧，陈晓倩，等.我国空气质量较差的10个城市2005—2017年大气颗粒物水平、影响因素及化学组分[J].环境与职业医学，2019，36（10）：970-978.

▸本文链接
www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19031

Funding
This study was funded.

Correspondence to
YIN Hao-wen, E-mail: yinhw@apm.sh.cn

Competing interests None declared
Received 2019-01-17
Accepted 2019-08-15

▸To cite
ZHANG Ying, YANG Jing, CHEN Xiao-qian, et al. Levels, influencing factors, and chemical constituents of atmospheric particulates in 10 cities with poor air quality in China in 2005–2017[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(10): 970-978.

▸Link to this article
www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19031

控指标；2011年第一次规范了$PM_{2.5}$测定方法，但并未要求强制监测$PM_{2.5}$；2012年新《环境空气质量标准》发布，新增$PM_{2.5}$的监测，要求全国74个城市完成$PM_{2.5}$“空气质量监测国控点”监测的试运行。2017中国生态环境状况公报显示，74个城市中空气质量较差的10个城市是：石家庄、邯郸、邢台、保定、唐山、太原、西安、衡水、郑州和济南市[1]。

大气颗粒物在空气中的滞留时间、沉降速率、进入呼吸系统的可能性和沉积部位等都与颗粒物大小有关[2]，粒径小于10 μm的大气颗粒物被称为可吸入颗粒物，其中粒径小于7 μm的大气颗粒物能够进入咽喉，粒径2.5 μm以下的大气颗粒物能够进一步深入到肺泡并沉积，同时进入血液循环系统。表面积越大的颗粒物，越容易吸附重金属和有机物，对人体健康产生危害。与粗颗粒物相比，细颗粒物的毒性更大，对人体健康的影响也更大[3]。国内外许多研究表明，PM_{10}和$PM_{2.5}$会引起呼吸系统[4-5]、免疫系统[6-7]、神经系统[8-9]、心血管系统[10-11]等系统的疾病，甚至还可引起遗传病症和癌症[12-13]。而大气颗粒物的水平及化学组分是影响其毒性效应的关键。

因此本文就2005—2017年石家庄、邯郸、邢台、保定、唐山、太原、西安、衡水、郑州和济南这10个空气质量较差的城市，从大气颗粒物水平、影响因素和化学组分这3个方面概述研究进展，并对未来的研究方向进行展望。这对大气颗粒物的防治有着非常重要的意义。

1 10城市2013—2017年大气颗粒物的污染水平

从$PM_{2.5}$年均质量浓度（图1）和PM_{10}年均质量浓度（图2）可以看出，石家庄、邯郸、邢台、保定、唐山、太原、西安、衡水、郑州和济南市这10个城市2013—2017年的$PM_{2.5}$和2015—2017年的PM_{10}污染情况总体有下降趋势，已经有所改善。但是根据国际环保组织绿色和平[14]和原国家环保部[15]发布的报告显示，2017年该10城市$PM_{2.5}$年平均质量浓度为64.9~86.1 μg/m³，PM_{10}年平均质量浓度为132~188 μg/m³。我国重污染地区的$PM_{2.5}$和PM_{10}年平均质量浓度均超过了国内外的限值，$PM_{2.5}$最高值是世界卫生组织限值的8.6倍、欧盟限值的3.4倍、中国一级和美国限值的5.7倍，PM_{10}最高值是世界卫生组织限值的9倍、中国一级和欧盟限值的4.7倍。这些数据说明空气污染形势依旧严峻，需继续加强对空气污染的防治工作。

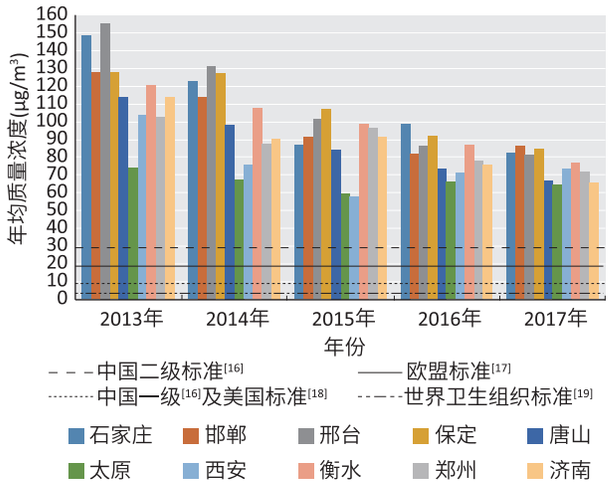


图1 2013—2017年我国空气质量较差的10个城市的$PM_{2.5}$年平均质量浓度

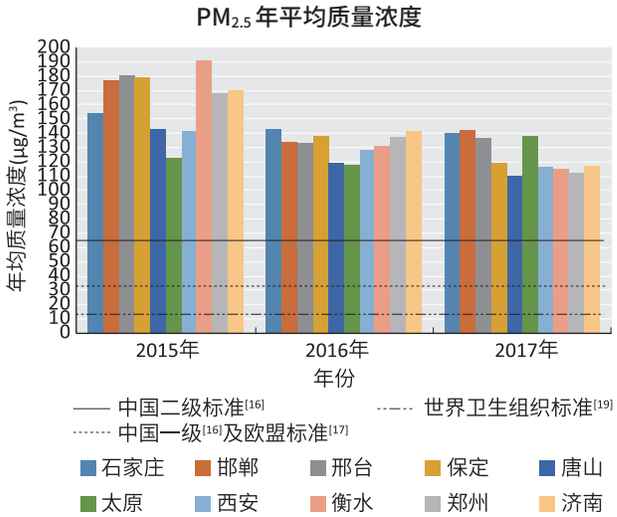


图2 2015—2017年我国空气质量较差的10个城市的PM_{10}年平均质量浓度

2 10城市的大气颗粒物影响因素分析

2.1 常住人口数量

图3显示我国空气质量较差的10城市2013—2017年的常住人口数量呈逐年上升趋势，而图1显示$PM_{2.5}$年平均质量浓度呈逐年下降趋势，表明这10个城市的大气颗粒物污染水平没有随常住人口数量的增加而上升。但是Petkova等[20]和Ludwig等[21]都认为人口的增长会使环境的空气污染严重，而空气质量的改善与政府对空气污染的防治工作密不可分，所以不能因此判断这10个城市的空气污染与常住人口数量无关。

2.2 大气颗粒物来源

大气颗粒物的来源非常复杂，而源解析技术可以通过预测模型和计算方法定性识别大气颗粒物的来源，并定量估算各个源对环境污染的贡献值，为降低和有效控制大气颗粒物的污染提供科学依据。2013年我国

实施了《大气颗粒物源解析技术指南》，同时环境监测机构逐步向社会开展对外业务。

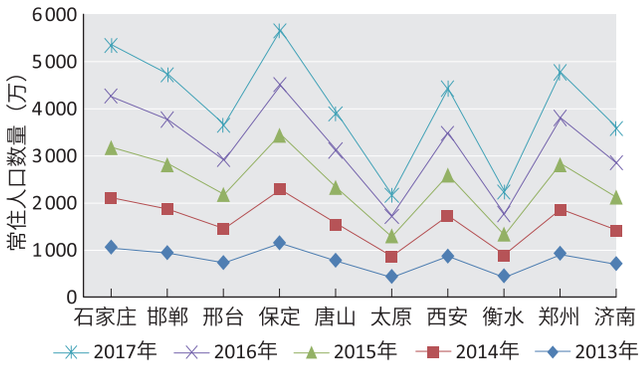


图3 2013—2017年我国空气质量较差的10个城市常住人口数量

大气颗粒物来源解析方法通常有受体模型法、源清单法和扩散模型法三种，我国在解析大气颗粒物来源的研究中较多使用受体模型法、化学质量平衡法（chemical mass balance，CMB）、主成分分析-多元线性回归（principal component analysis- multiple linear regression，PCA-MLR）、正定矩阵因子分析（positive matrix factorization，PMF）和Unmix等因子分析类模型是比较常用的几种受体模型，其中CMB模型、PMF模型和Unmix模型是美国环保署推荐的模型[22-24]。

我国空气质量较差的10个城市的大气颗粒物源解析结果见表1。在分析的城市中，对于衡水等部分城市大气颗粒物源解析的研究相对较少，源解析结果以$PM_{2.5}$和PM_{10}居多，但是很多研究仅源解析了一种类型的颗粒物，并不全面；源解析的方法多以PMF模型、CMB模型、主成分分析法和结合气象化学耦合模式（weather research and forecasting model coupled with chemistry，WRF/Chem）为主。然而由于污染源分类不统一，采样时间不一致，采集的样本数量悬殊，因此很难进行深入的比较和分析。

表1 我国空气质量较差的10个城市的大气颗粒物源解析结果

城市	颗粒物类型	采样时间	样本数	源解析方法	源的分类和贡献率
石家庄[25]	PM_{10}	2015.11—2017.8	132	PMF	燃煤与交通混合源45.9%、其他源33.4%、扬尘源8.6%、生物质燃烧源8.4%、工业源3.7%
石家庄[25]	$PM_{2.5}$	2015.11—2017.8	132	PMF	燃煤与机动车混合源38.4%、二次源24.0%、扬尘源20.4%、工业源12.0%、其他源5.2%
石家庄[25]	PM_{1}	2015.11—2017.8	132	PMF	扬尘28.0%、燃煤源22.7%、交通源21.9%、工业源19.2%、生物质燃烧源8.2%
邯郸[26]	$PM_{2.5}$	2014.10（非采暖期）	31	结合WRF/Chem和PMF方法	燃煤源37.1%、金属冶炼源18.4%、机动车源15.1%、扬尘源13.3%、生物质燃烧源6.2%
邯郸[27]	PM_{10}	2005.4—2006.1	72	CMB模型与二重源解析技术	扬尘35%、煤烟尘19%、建筑尘13%、机动车尾气尘11%、土壤风沙尘6%、钢铁尘4%
邢台[28]	PM_{10}	2013（非采暖期）	26	CMB模型	扬尘28%、机动车尾气22%、燃煤20%、工业生产18%、其他排放12%
邢台[28]	PM_{10}	2013（采暖期）	18	CMB模型	燃煤33%、扬尘25%、机动车尾气20%、工业生产16%、其他6%
保定[29]采暖期	PM_{10}	2010.12—2011.4	24	富集因子法和主成分分析法	土壤尘和煤烟尘42.296%、工业粉尘32.084%、机动车尾气25.620%
唐山[30]	$PM_{2.5}$	2012.7（非采暖期）	60	PMF	建筑尘+燃煤尘+其他无组织尘43.97%、冶金工业22.60%、机动车排放及道路扬尘19.63%、水泥建材8.40%、玻璃陶瓷行业5.30%
太原[31]	PM_{10}	—	—	CMB模型	煤烟尘32%、土壤风沙尘15%、机动车尾气尘17%、建筑水泥尘20%、钢铁尘2%、硫酸盐6%、硝酸盐5%
西安[32]	$PM_{2.5}$	2010.1—2010.10	336	PMF	二次气溶胶和燃煤43.0%、机动车和工业排放18.0%、建筑尘15.5%、生物质燃烧12.5%、土壤尘10.7%
西安[32]	PM_{10}	2010.1—2010.10	336	PMF	建筑尘和机动车27.0%、燃煤和生物质23.6%、二次气溶胶22.3%、土壤尘16.1%、工业排放11.1%
衡水	—	—	—	—	—
郑州[33]	$PM_{2.5}$	2010.1—2011.1	64	PMF	二次气溶胶26.7%、土壤扬尘25.9%、燃煤19.1%、生物质燃烧和燃油源16.3%、机动车9.6%、燃煤除外的其他工业2.3%
济南[34]	$PM_{2.5}$	2010.1—2011.1	1758	主成分分析PCA模型	建筑尘和土壤尘34.1%、燃煤尘21.1%、生物质燃烧13.5%、二次粒子8.5%、海盐粒子5.5%
济南[34]	PM_{10}	2010.1—2011.1	1758	主成分分析PCA模型	建筑尘+土壤尘+机动车尾气+燃煤尘68.15%、生物质燃烧8.7%、二次粒子8.5%、海盐粒子5%

表1中的大气颗粒物源解析结果显示，人类活动排放是这10个城市大气颗粒物的主要来源，以燃煤源、机动车源、二次源、扬尘源为主，在采暖期燃煤源的贡献率还会有所增加。

2.3 地理位置及气象气候条件

按照全国干湿气候分区，这10个城市均属于亚湿润和亚干旱地区。按照纬度分布，这10个城市大多属于温带季风气候，其中有2个位于我国西北地区，有6个位于我国华北地区，这些地区受沙尘暴天气的影响较大。由此可见，我国空气较差的城市气候比较干燥，且大多属于温带季风气候和受沙尘暴天气影响较大的地区。气候类型的分布规律是由其形成因子决

定的，太阳辐射决定了热量带的分布，大气环流中的不同气压带和风带决定了降水和气温的差异，海陆位置、地形和洋流等因素对各气候的形成也起到了一定的作用[35]。而温带季风气候的特点是夏季高温多雨，冬季寒冷干燥；同时，春季是沙尘暴天气的多发季节，颗粒物浓度尤其是PM_{10}浓度会升高，为非沙尘天气时的2倍[36]。大气颗粒物季节性差异明显，污染程度一般呈冬春高，夏秋低的变化特征[37-39]；此外，颗粒物浓度与降水显著相关，与温度相关性不大[40]。

3 10城市的大气颗粒物化学组分

大气颗粒物的化学组分分析是评价其环境效应、气候效应、健康效应，进行源解析以及建立有效控制措施的基础，因此分析颗粒物的化学组分十分必要。大气颗粒物主要由Cl^-、SO_4^{2-}、NO^{3-}、NH^{4+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 8种水溶性离子，有机碳（organic carbon，OC）和元素碳（element carbon，EC）等成分组成。另外值得关注的还有一些对人体健康危害较大的重金属和有机化合物。

表2为我国空气质量较差的10个城市$PM_{2.5}$和PM_{10}中主要成分的质量浓度，可见对我国邢台和衡水的相关研究较少，对邯郸、西安、保定、唐山、太原和济南的研究缺乏全面性，其中邯郸和西安关于同时分析$PM_{2.5}$和PM_{10}中主要成分质量浓度的研究较少，保定、唐山、太原和济南关于同时分析水溶性离子、OC和EC质量浓度的研究较少。

表2 我国空气质量较差的10个城市$PM_{2.5}$和PM_{10}中主要成分的质量浓度（μg/m³）

颗粒物类型	主要成分	石家庄[41] 2013.12	邯郸[42] 2012.12—2013.1	邢台 —	保定[43] 2010.8—2011.8	唐山[44] 2010.9—2011.8	太原[45] 2012.6—2014.5	西安[46] 2012.8	衡水 —	郑州[47] 2009.12—2010.1	济南[34] 2010.1—2011.1
$PM_{2.5}$	Na^+	3.4	1.3	—	1.5	1.6	0.2	1.5	—	1.1	0.8
	NH_4^+	21.5	20.0	—	11.4	10.3	5.2	12.1	—	12.1	9.4
	K^+	2.5	2.4	—	2.0	3.0	0.4	0.9	—	2.4	2.2
	Mg^{2+}	1.0	0.1	—	0.6	0.5	0.1	0.3	—	0.3	0.4
	Ca^{2+}	14.2	0.9	—	2.4	2.0	1.1	2.5	—	1.5	4.2
	Cl^-	8.7	10.9	—	8.6	7.4	1.0	2.4	—	8.0	8.0
	NO_3^-	28.3	18.4	—	22.0	19.4	3.4	10.6	—	15.9	27.7
	SO_4^{2-}	52.1	24.2	—	23.2	17.9	9.6	24.7	—	17.0	35.1
	TWSI	—	76.4	—	71.7	61.9	21.1	—	—	58.7	—
	OC	28.2	27.6	—	—	—	—	13.5	—	42.3	—
	EC	9.8	16.2	—	—	—	—	5.0	—	5.0	—
	OC/EC	2.9	1.7	—	—	—	—	2.7	—	8.5	—
PM_{10}	Na^+	4.7	—	—	1.6	3.0	0.4	—	—	1.4	1.0
	NH_4^+	25.4	—	—	2.1	10.9	5.7	—	—	12.1	15.8
	K^+	3.3	—	—	0.8	3.8	0.6	—	—	2.8	4.7
	Mg^{2+}	1.4	—	—	2.1	2.3	0.4	—	—	0.4	0.6
	Ca^{2+}	15.4	—	—	10.4	10.4	10.4	—	—	3.8	5.7
	Cl^-	9.0	—	—	2.8	9.6	1.4	—	—	8.5	12.5
	NO_3^-	32.1	—	—	10.6	27.5	5.3	—	—	17.4	18.6
	SO_4^{2-}	62.4	—	—	10.1	23.7	11.9	—	—	19.2	48.3
	TWSI	—	—	—	40.5	91.3	36.3	—	—	66.6	—
	OC	39.8	—	—	—	—	—	—	—	53.1	—
	EC	10.8	—	—	—	—	—	—	—	7.7	—
	OC/EC	3.7	—	—	—	—	—	—	—	6.9	—

[注] TWSI：总水溶性离子。

3.1 水溶性离子

张桂林等[48]实验发现，$PM_{2.5}$的水可溶性成分能影响肺细胞生长、变形和DNA的氧化损伤，大气颗粒物污染严重的地区小鼠肺损伤严重，汽车尾气排放的$PM_{2.5}$溶液对小鼠的肺损伤最严重。

表2数据显示，这10个城市的$PM_{2.5}$和PM_{10}中总水溶性离子（total water soluble ion，TWSI）质量浓度最高，其次是OC，EC质量浓度最低，表明大气颗粒物中水溶性离子含量最高，$PM_{2.5}$中TWSI质量浓度可达到21.1~76.4 μg/m³，PM_{10}中TWSI质量浓度可达到36.34~91.3 μg/m³，总体上PM_{10}中TWSI质量浓度高于$PM_{2.5}$中的浓度。这10个城市$PM_{2.5}$中TWSI质量浓度从高到低依次为邯郸、保定、唐山、郑州和太原，PM_{10}中TWSI质量浓度从高到低依次为唐山、郑州、保定和太原。

表2数据还显示，这10个城市的$PM_{2.5}$和PM_{10}中主要的水溶性离子均为SO_4^{2-}、NO_3^-和NH^{4+}。在大气颗

粒物中，SO_4^{2-}、NO_3^-和NH^{4+}主要以硝酸盐和硫酸盐的形式存在，大部分来自含碳燃料燃烧和机动车尾气排放物的二次转化。结果表明，这10个城市大气颗粒物污染主要以二次污染为主，其中，石家庄受燃煤排放物和机动车尾气排放物的二次转化产物污染最严重。

3.2 OC和EC

OC由多种有机物组成，主要来自交通、餐饮及工业等人为源和植物及微生物等自然源。OC中含有大量有毒有害物质，直接危害人类健康。EC大部分来自含碳燃料的燃烧和交通排放。EC虽然是惰性物质，但它可以被有机物覆盖，造成健康危害。OC和EC为一次污染物，因此可揭示污染源变化的情况。

从表2中可以看出，石家庄和郑州$PM_{2.5}$和PM_{10}中OC的质量浓度均高于EC。除邯郸$PM_{2.5}$的OC/EC小于2.0外，其他均大于2.0，即大气有二次转化产物的污染[47]。

3.3 重金属

表3为我国空气质量较差的10个城市$PM_{2.5}$中重金属的质量浓度，邢台、唐山、衡水没有相关的研究数据，其他城市$PM_{2.5}$中9种重金属质量浓度从高到低依次为Zn、Pb、Mn、As、Cr、Ni、Cd、V、Hg。

表3 我国空气质量较差的10个城市$PM_{2.5}$中重金属的质量浓度及中国、WHO和欧盟环境空气质量标准的重金属限值（ng/m³）

城市	时间	Zn	Pb	Mn	As	Cr	Ni	Cd	V	Hg
石家庄[49]	2014.11	554	160	73	58	—	8	—	—	—
邯郸[42]	2012.12—2013.1	318	288	71	24	9	3	5	6	—
邢台	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
保定[49]	2014.11—2014.11	267	113	37	13	—	3	—	—	—
唐山	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
太原[50]	2012.11—2013.10	521	299	123	—	49	66	3	—	—
西安[51]	2012.1—2012.9	1567	199	84	24	17	13	2	—	2
衡水	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
郑州[33]	2010.1—2010.11	433	130	106	21	18	3	11	4	—
济南[49]	2014.11—2014.11	246	79	31	10	—	2	—	—	—
GB 3095—2012限值[16]	2012年	—	500	—	6	0.025（Cr^{6+}）	—	5	—	50
世界卫生组织限值[52]	2000年	—	500	150	6.6	0.25（Cr^{6+}）	25	5	1000	1000
欧盟限值[17]	2008年	—	500	—	6	—	20	5	—	—

大气颗粒物中的Zn大部分由工业排放产生[33]。除邢台、唐山、衡水没有相关的研究数据外，其他城市$PM_{2.5}$中Zn质量浓度为246~1 567 ng/m³。虽然我国、世界卫生组织及欧盟未规定Zn的环境空气质量标准限值，但是已有研究表明Zn等水溶性金属在灰霾期间浓度明显增加，与DNA损伤存在较强的相关性，且主要分布在0.56~1.0 μm大气颗粒物粒径范围内[53]。徐海娟[54]也发现Ni、Mn、Zn等水溶性金属离子含量与DNA损伤相关，其中Zn含量最高。张桂林等[48]研究发现，颗粒物中的元素Fe和Zn对炎症有增强作用。因此，对于重金属Zn，虽然国内外未规定限值，但也不可忽视其健康危害。

大气颗粒物中的Pb大部分来自机动车排放[33]。除邢台、唐山、衡水没有相关的研究数据外，其他城市$PM_{2.5}$中Pb质量浓度为79~299 ng/m³，均低于我国现行GB 3095—2012《环境空气质量标准》、世界卫生组织及欧盟的500 ng/m³限值要求。以上结果表明石家庄、邯郸、保定、太原、西安、郑州和济南市大气颗粒物中Pb污染水平较低。

大气颗粒物中的Mn大部分来自煤和汽油燃烧、冶金行业及土壤排放等[55]。除邢台、唐山、衡水没有相关的研究数据外，其他城市$PM_{2.5}$中Mn质量浓度为31~123 ng/m³，低于世界卫生组织的限值（150 ng/m³），我国和欧盟未规定Mn的环境空气质量标准限值。以上结果表明石家庄、邯郸、保定、太原、西安、郑州和济南市大气颗粒物中Mn污染水平较低。

大气颗粒物中的As大部分来自煤燃烧[55]。除邢台、唐山、太原、衡水没有相关的研究数据外，其他城市$PM_{2.5}$中As的质量浓度为10~58 ng/m³，远远超过了我国GB 3095—2012《环境空气质量标准》（6 ng/m³）、世界卫生组织（6.6 ng/m³）和欧盟（6 ng/m³）的限值。以上结果表明石家庄、邯郸、保定、西安、郑州和济南市存在不同程度的As污染情况，煤燃烧污染严重。

大气颗粒物中的Cr主要来自金属冶炼、电镀、皮革、颜料等行业的工业排放，煤和石油的燃烧，主要以Cr^{3+}和Cr^{6+}两种形态存在，其中Cr^{6+}具有强致癌作用[55]。在分析的城市当中，仅邯郸、太原、西安和郑州有相关的研究数据，$PM_{2.5}$中总Cr质量浓度为9~49 ng/m³，

而我国现行GB 3095—2012《环境空气质量标准》和世界卫生组织均只规定了Cr^{6+}的限值。根据已有的多个研究中大气颗粒物Cr^{6+}与总Cr浓度比值的平均值（0.13）[56-57]进行推算，这4个城市的$PM_{2.5}$中Cr^{6+}质量浓度为1~6 ng/m³，远高于我国现行GB 3095—2012《环境空气质量标准》（0.025 ng/m³）和世界卫生组织（0.25 ng/m³）的限值要求。以上结果表明邯郸、太原、西安和郑州存在不同程度的Cr污染情况，工业排放污染严重。

大气颗粒物中的Ni大部分来自石油及煤的燃烧和含Ni金属矿石的熔炼，特别是钢铁熔炼，部分矿粉会随着气流进入到大气中[55]。在分析的城市当中，邢台、唐山、衡水没有相关的研究数据，太原$PM_{2.5}$中Ni质量浓度为66 ng/m³，其他城市$PM_{2.5}$中Ni质量浓度为2~13 ng/m³，仅太原$PM_{2.5}$中Ni质量浓度高于世界卫生组织（25 ng/m³）和欧盟（20 ng/m³）的限值，我国未规定Ni的环境空气质量标准限值。以上结果表明太原大气颗粒物中Ni污染较严重，石油和煤的燃烧污染严重。

大气颗粒物中的Cd主要来自于冶金、煤及石油燃烧、垃圾焚烧、运输等，Cd经呼吸进入人体后，大部分进入肝脏和肾脏[55]。在分析的城市当中，仅邯郸、太原、西安和郑州有相关的研究数据，郑州$PM_{2.5}$中Cd质量浓度为11 ng/m³，其他城市$PM_{2.5}$中Cd质量浓度为2~5 ng/m³，郑州$PM_{2.5}$中Cd质量浓度高于我国现行GB 3095—2012《环境空气质量标准》、世界卫生组织和欧盟的5 ng/m³限值要求。以上结果表明郑州大气颗粒物中Cd污染较严重，工业排放污染严重。

大气颗粒物中的V大部分来自天然岩石的风化，煤、石油等燃料的燃烧和含V矿石的挖掘及熔炼[58]。在分析的城市当中，仅邯郸和郑州有相关数据，$PM_{2.5}$中V的质量浓度分别为6、4 ng/m³，远低于世界卫生组织的1 000 ng/m³限值，我国和欧盟未规定V的环境空气质量标准限值。以上结果表明邯郸和郑州大气颗粒物中V污染较低。

大气颗粒物中的Hg主要来自煤燃烧[58]。在分析的城市当中，仅西安有相关的研究数据，$PM_{2.5}$中Hg质量浓度为2 ng/m³，低于我国现行环境空气质量标准（50 ng/m³）和世界卫生组织（1 000 ng/m³）的限值，欧盟未规定Hg的环境空气质量标准限值。以上结果表明西安大气颗粒物中Hg污染较低。

以上结果表明，我国空气质量较差的10个城市大气颗粒物中的重金属大多来自工业排放、机动车排放、煤和汽油燃烧及冶金行业等。

3.4 有机组分

大气颗粒物的有机污染物种类繁多、结构复杂、含量不等，对其进行分析测试难度很大，按有机地球化学的方法可分为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质[59]，而目前我国大气颗粒物的有机污染物中，对于多环芳烃（polycyclic aromatic hydrocarbons，PAHs）和正构烷烃的研究相对较多。

3.4.1 PAHS 我国城市大气中PAHs大部分来自于燃煤、燃油等工业废气和汽车尾气排放，有遗传毒性作用，是目前环境中含量最高的具有致癌作用的化学物质。在1 000多种致癌物质中，PAHs的种类占1/3（有致癌作用的PAHs及其衍生物已超过400种）[60]。其中，苯并（*a*）芘（benzo[*a*]pyrene，BaP）是一种具有较强致癌性的化学物质。

我国空气质量较差的10个城市$PM_{2.5}$中PAHs和BaP的质量浓度见表4。邢台、唐山、衡水没有相关的研究数据，其他城市采暖期$PM_{2.5}$中PAHs质量浓度是非采暖期的4~5倍，BaP质量浓度是非采暖期的2~3倍。太原、石家庄、邯郸、保定采暖期与非采暖期的苯BaP质量浓度为4~41 ng/m³，均超过我国和世界卫生组织对BaP的规定值（2.5 ng/m³和1 ng/m³），其健康风险不容忽视。

表4 我国空气质量较差的10个城市$PM_{2.5}$中PAHs和BaP的质量浓度（ng/m³）

城市	时间	PAHs-非采暖期	PAHs-采暖期	BaP-非采暖期	BaP-采暖期
石家庄[61]	2015.12—2016.2	76	349	10	24
邯郸[27]	2005.9—2006.1	—	—	4	14
邢台	—	—	—	—	—
保定[62]	2014.1	—	—	—	6
唐山	—	—	—	—	—
太原[63]	2013	—	421	—	41
西安[64]	2008.11—2009.3	—	98	—	—
衡水	—	—	—	—	—
郑州[47]	2010.1—2010.11	72	314	7	17
济南[65]	2011.4—2011.2	15	55	—	—

3.4.2 正构烷烃 胡冬梅等[66]研究发现正构烷烃是大气环境中一种重要的有机污染物，大部分来自含碳燃料（煤、石油）燃烧等人为源和高等植物排放等天然源；约87%~88%的正构烷烃可以随颗粒物进入呼吸系统，约31%~49%可以穿过呼吸系统并停留在肺泡中，对人体危害相当大；而且烷烃能激发PAHs的致癌性，使皮肤癌发病率提高4倍[67]。因此，准确解析

环境空气中正构烷烃的污染来源并降低其环境浓度十分必要。

在分析的城市中，关于石家庄、邯郸、邢台、衡水、郑州、济南大气颗粒物中正构烷烃的研究相对较少，太原采暖期 PM_{10} 中正构烷烃的质量浓度是非采暖期的 7 倍[69]，西安采暖期 PM_{10} 中正构烷烃的质量浓度为 $PM_{2.5}$ 中的 2 倍[64, 68]。太原和西安采暖期大气颗粒物中正构烷烃的质量浓度远高于非采暖期，大部分来自煤燃烧，且 PM_{10} 中正构烷烃的含量高于在 $PM_{2.5}$ 中的含量。

4 展望

通过对 10 个空气质量较差的城市进行大气颗粒物水平、影响因素和化学组分分析，发现大气颗粒物中对人体健康危害较大的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等水溶性离子，PAHs 和正构烷烃等有机污染物，以及 Zn、As、Ni、Cr^{6+} 和 Cd 等重金属均大部分来源于工业污染、交通排放、煤及汽油燃烧和金属冶炼，而且在采暖期时污染会明显增加。本研究结果提示，对于这些污染物应给予高度关注，进行风险评估，对工业原料中有毒有害物质的含量、石油及煤的燃烧量、工业排放量和金属冶炼量应进行严格控制，将危害减到最低。

尽管我国在大气颗粒物方面已经开展了许多研究，但仍有一些不完善的地方，如对大气颗粒物的研究比较零散、间断，缺乏系统性，很难进行深入的比较和分析。主要有以下几个方面：

（1）部分空气污染严重的地区，如邢台、衡水等地往往缺乏对大气颗粒物来源及化学组分等方面的研究，唐山缺乏对大气颗粒物中多环芳烃的研究，石家庄、邯郸、郑州、济南等地缺乏对大气颗粒物中正构烷烃的研究。这对于大气颗粒物防控措施的出台非常不利。每个地区的气象因素、污染源、污染程度都存在一定的差异，无法完全参照其他地区去治理，必须全面了解当地的污染情况。

（2）缺少对同一地区不同时间污染状况的系统研究。随着时间的推移，每个地区的污染情况也在不断变化，过去的研究结果可能已经不适用于现在的情况，所以对于大气颗粒物的研究要不断进行跟踪，要有持续性和全面性。

（3）源解析的大气颗粒物类型以 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 居多，但是部分研究仅源解析了一种类型的颗粒物，而且由于污染源分类不统一、采样时间不一致，很难进行深入的比较和分析。

（4）因 PAHs 难降解性、远距离迁移性、生物毒性作用、生物富集作用及致癌、致畸、致突变作用，对空气中 PAHs 的研究一直是全世界关注的课题，但过去的研究大多集中在大气颗粒物上的 PAHs，而同时对气态 PAHs 进行研究的较少。

未来大气颗粒物的研究应进一步系统且全面地开展更多的监测、组分分析、毒性检测及源解析等工作。化学组成是认知大气颗粒物形成、增长和转化的必要条件，在大气颗粒物来源解析、演化、传输机制和分布特征判断中具有重要的指示意义，是探讨霾污染形成机制、毒性机制的科学基础。大气颗粒物来源和化学组分非常复杂，大气颗粒物样品在提取、处理和定量过程中，大气颗粒物标准样品的建立能够发挥参照物的作用，用以判定操作的准确性。同时，大气颗粒物的组分分析和毒性检测等工作量相当庞大、耗时，利用预测模型可以实现高通量的风险评估，更快速、高效地获取化合物的毒理学资料。而这目前还处于发展阶段，需要计算机科学、毒理学、化学及环境科学等多领域的研究人员一起协作，开发出更准确的预测模型及计算方法。

因此，提高采样、处理、分析及毒性检测技术，攻克技术难点，开发出准确可靠的风险评估模型，建立和完善我国大气颗粒物标准样品体系，研发出能够代替石油、煤等燃料的新型环保能源是目前的研究趋势。

参考文献

[1] 2017 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. [2018-07-01]. http: //www.mee.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/201805/P020180531534645032372.pdf.

[2] 甄玲燕. 大气细颗粒物对高血压大鼠心血管系统的急性毒性研究 [D]. 上海：复旦大学，2013.

[3] 肖璐，钱枫，马海丽，等. 大气可吸入颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布 [C] // 第十八届中国大气环境科学与技术大会论文集. 杭州：中国环境科学学会，2011：118-119.

[4] 曹丽敏，周芸，张庄，等. 环境空气颗粒物及其组分对呼吸系统健康的影响 [J]. 中华预防医学杂志，2016，50（12）：1114-1118.

[5] CARLSTEN C，DYBUNCIO A，BECKER A，et al. Traffic-related air pollution and incident asthma in a high-risk birth cohort [J]. Occup Environ Med，2011，68（4）：291-295.

[6] 高知义，李朋昆，赵金镯，等. 大气细颗粒物暴露对人体免疫指标的影响 [J]. 卫生研究，2010，39 (1)：50-52.

[7] WAN J，DIAZ-SANCHEZ D. Antioxidant enzyme induction：a new protective approach against the adverse effects of diesel exhaust particles [J]. Inhal Toxicol，2007，19 Suppl 1：177-182.

[8] 李久存，魏永杰，陈田，等. 妊娠期和哺乳期暴露于大气颗粒物对仔鼠中枢神经系统的影响 [J]. 环境与健康杂志，2011，28 (5)：377-379.

[9] VAN BERLO D，ALBRECHT C，KNAAPEN A M，et al. Comparative evaluation of the effects of short-term inhalation exposure to diesel engine exhaust on rat lung and brain [J]. Arch Toxicol，2010，84 (7)：553-562.

[10] 赵英政，徐光翠，吴卫东. 大气颗粒污染物对心血管系统的毒性作用及机制 [J]. 新乡医学院学报，2015，32 (2)：96-100.

[11] BARTOLI C R，WELLENIUS G A，DIAZ E A，et al. Mechanisms of inhaled fine particulate air pollution-induced arterial blood pressure changes [J]. Environ Health Perspect，2009，117 (3)：361-366.

[12] 秦晓健，万方宁，张海梁，等. 空气污染 $PM_{2.5}$ 浓度与癌症的关系 [C] // 第八届中国肿瘤学术大会暨第十三届海峡两岸肿瘤学术会议论文集. 济南：中华医学会肿瘤学分会，中国抗癌协会，2014：76.

[13] RAASCHOU-NIELSEN O，BEELEN R，WANG M，et al. Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer [J]. Environ Int，2016，87：66-73.

[14] 绿色和平发布 2017 年中国 365 个城市 $PM_{2.5}$ 浓度排名："大气十条"目标完成，全国臭氧污染及非京津冀地区空气治理需加强 [EB/OL]. [2018-07-01]. http://www.greenpeace.org.cn/air-pollution-2017-city-ranking/.

[15] 2017 年上半年 74 城市空气质量状况报告 [EB/OL]. [2018-07-01]. http: //www.cnemc.cn/jcbg/kqzlzkbg/201710/t20171030_646978.shtml.

[16] 环境空气质量标准：GB 3095—2012 [S]. 北京：中国环境科学出版社，2016：3-6.

[17] European Commission. Air quality standards [EB/OL]. [2019-07-14]. http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm.

[18] US EPA. NAAQS table [EB/OL]. [2019-07-15]. https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table.

[19] World Health Organization. Air quality guidelines. Global update 2005 [M]. Copenhagen：WHO Regional Office for Europe，2005：278.

[20] PETKOVA E P，JACK D W，VOLAVKA-CLOSE N H，et al. Particulate matter pollution in African cities [J]. Air Qual Atmos Health，2013，6 (3)：603-614.

[21] LUDWIG J H，MORGAN G B，MCMULLEN T B. Trends in urban air quality [J]. Eos Trans Am Geophys Union，1970，51 (5)：468-475.

[22] 高健，李慧，史国良，等. 颗粒物动态源解析方法综述与应用展望 [J]. 科学通报，2016，61 (27)：3002-3021.

[23] 路娜，李治国，周静博，等. 2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析 [J]. 环境科学，2017，38 (3)：884-893.

[24] 任丽红，周志恩，赵雪艳，等. 重庆主城区大气 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 来源解析 [J]. 环境科学研究，2014，27 (12)：1387-1394.

[25] 李璇. 石家庄市大气颗粒物中化学组成及来源分析 [D]. 石家庄：河北科技大学，2018.

[26] 魏哲，侯立泉，魏巍，等. 结合 WRF/Chem 和 PMF 方法的邯郸市 $PM_{2.5}$ 源解析 [J]. 环境科学与技术，2017，40 (11)：67-74.

[27] 董恒利. 邯郸市大气可吸入颗粒物及多环芳烃来源解析研究 [D]. 天津：天津大学，2008.

[28] 贾建青. 邢台市七种排放尘源分析及对农业生产的潜在影响 [D]. 保定：河北农业大学，2015.

[29] 高瑞海. 保定市大气可吸入颗粒物 (PM_{10}) 的理化特征及源解析研究 [D]. 保定：华北电力大学，2012.

[30] 温维，韩力慧，代进，等. 唐山夏季 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源解析 [J]. 北京工业大学学报，2014，40 (5)：751-758.

[31] 张建强. 基于稳定碳同位素质量平衡模型的空气颗粒物 (PM_{10}) 源解析研究 [D]. 太原：太原理工大学，2013.

[32] 杨素霞. 西安地区 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的时空分布及来源解析 [D]. 北京：中国科学院大学，2012.

[33] 耿柠波. 郑州市高新区大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 中金属元素分析及污染源解析 [D]. 郑州：郑州大学，2012.

[34] 王倩雯. 济南市大气颗粒物污染特征分析及来源解析 [D]. 天津：南开大学，2011.

[35] 王本金. 运用比较法全面掌握气候类知识 [J]. 试题与研究，2009 (36)：38-46.

[36] FAN Q，SHEN C，WANG X，et al. Impact of a dust storm on characteristics of particle matter (PM) in Guangzhou，China [J]. Asia-Pac J Atmos Sci，2013，49 (1)：121-131.

[37] 郭胜利，黄军，王希. 南京市大气颗粒物污染特征及影响因素分析 [J]. 科学技术与工程，2015，15 (13)：226-231.

[38] 车瑞俊，刘大锰，袁杨森. 北京冬季大气颗粒物污染水平和影响因素研究 [J]. 中国科学院研究生院学报，2007，24 (5)：556-563.

[39] 柯馨姝，盛立芳，孔君，等. 青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响 [J]. 环境科学，2014，35 (1)：15-21.

[40] WANG J，OGAWA S. Effects of meteorological conditions on $PM_{2.5}$ concentrations in Nagasaki，Japan [J]. Int J Environ Res Public Health，2015，12 (8)：9089-9101.

[41] 戴春岭，齐堃，张菲菲. 石家庄市大气颗粒物 TSP，PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 主要成分研究 [J]. 河北工业科技，2016，33 (3)：252-257.

[42] 苏捷. 邯郸市冬季大气污染及 $PM_{2.5}$ 化学组分的特征研究 [D]. 邯郸：河北工程大学，2013.

[43] 王丽，温天雪，苗红妍，等. 保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布 [J]. 环境科学研究，2013，26 (5)：516-521.

[44] 苗红妍，温天雪，王丽，等. 唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究 [J]. 环境科学，2013，34 (4)：1225-1231.

[45] 王璐，温天雪，苗红妍，等. 太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 [J]. 环境科学，2016，37 (9)：3249-3257.

[46] 代志光，张承中，李勇，等. 西安夏季 $PM_{2.5}$ 中碳组分与水溶性无机离子特征分析 [J]. 环境工程学报，2014，8 (10)：4366-4372.

[47] 吴瑞杰. 郑州市大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的特性研究 [D]. 郑州：郑州大学，2011.

[48] 张桂林，陈建敏，程硕，等. 大气颗粒物的毒理研究 [C] // 第十三届全国大气环境学术会议论文集. 哈尔滨：中国环境科学学会，2006：358-371.

[49] 张霖琳，薛荔栋，吕怡兵，等. APEC 会期 5 个城市空气细颗粒物中重金属健康风险评估 [J]. 环境化学，2015，34 (6)：1218-1220.

[50] 杨弘. 太原市大气颗粒物中重金属的污染特征及来源解析 [D]. 太原：山西大学，2014.

[51] 闫旭. 西安市大气、土壤、降水中重金属的污染特征研究 [D]. 西安：西安建筑科技大学，2013.

[52] WHO. Air quality guidelines for Europe [M]. 2nd ed. Copenhagen：WHO Regional Office for Europe，2000：125-162.

[53] 孙珍全. 大气颗粒物水溶无机组分及相关气态污染物综合观察研究 [D]. 北京：中国科学院研究生院，2013.

[54] 徐海娟. 广州大气颗粒物不同组分遗传毒性初步研究 [D]. 广州：中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所)，2007.

[55] 谭吉华，段菁春. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议 [J]. 中国科学院研究生院学报，2013，30 (2)：145-155.

[56] 高杨. 成都理工大学校园内大气降尘中重金属铬的分布及形态分析研究 [D]. 成都：成都理工大学，2007.

[57] 戴塔根，罗莹华，梁凯. 重金属在不同粒径 PM_{10} 中的含量与形态 [J]. 地球科学与环境学报，2006，28 (4)：87-91.

[58] 马瑾. 上海市大气细颗粒物中元素分析及来源解析 [D]. 上海：上海师范大学，2018.

[59] 董雪玲，袁杨森. 大气可吸入颗粒物中有机污染物的研究进展 [J]. 资源与产业，2006，8 (6)：87-90.

[60] 郭志明，刘頔，林田，等. 太原城区 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃、硝基多环芳烃的污染特征、来源解析和健康风险评价 [J]. 环境科学学报，2018，38 (3)：1102-1108.

[61] 段二红，张微微，李璇，等. 石家庄市采暖期大气细颗粒物中 PAHs 污染特征 [J]. 环境科学研究，2017，30 (2)：193-201.

[62] 刘芃岩，郭近，张瑞瑞，等. 保定市雾霾期大气 PM2.5 中有机污染物解析 [J]. 环境与健康杂志，2014，31 (11)：1014-1016.

[63] 郭利利. 太原市采暖期大气碳颗粒物组成及污染特征研究 [D]. 太原：太原科技大学，2015.

[64] 徐红梅，曹军骥，沈振兴，等. 西安冬季不同空气质量级别对应的 $PM_{2.5}$ 化学组分变化特征 [J]. 科技导报，2015，33 (6)：31-36.

[65] 杨飞，杨凌霄，孟川平，等. 济南市 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的季节变化特征及健康风险评价 [J]. 中国科学院大学学报，2014，31 (3)：389-396.

[66] 胡冬梅. 太原市空气颗粒物中正构烷烃的分布特征和来源解析 [D]. 太原：太原理工大学，2013.

[67] 胡冬梅，彭林，白慧玲，等. 太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析 [J]. 环境科学，2013，34 (10)：3733-3740.

[68] 周变红，李建军，王格慧，等. 西安冬季 PM_{10} 中正构烷烃昼夜变化特征 [J]. 地球环境学报，2010，1 (1)：60-65.

（英文编辑：汪源；编辑：汪源；校对：韩凤婵）