

· 论 著 ·

地铁车站PM_{2.5}金属元素污染水平调查

王凯, 张霞, 苏瑾

上海市疾病预防控制中心, 上海 200336

摘要: **目的** 了解地铁车站PM_{2.5}金属元素污染情况, 为制定地铁环境卫生防护措施提供依据。**方法** 选择某直辖市2座客流量最大的地铁车站为现场监测点, 采集站台、隧道和室外环境的PM_{2.5}, 采用电子天平测定PM_{2.5}质量浓度, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定PM_{2.5}中铁(Fe)、铝(Al)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)、锌(Zn)、铬(Cr)、钡(Ba)和镉(Cd)含量, 分析10种金属元素的污染指数(PI)和富集水平(EF)。**结果** 站台环境PM_{2.5}质量浓度为(101.46±32.88) μg/m³, 隧道为(104.42±32.95) μg/m³, 室外为(74.25±13.29) μg/m³。站台和隧道环境PM_{2.5}中Fe质量浓度最高, 分别为(33.19±5.93) μg/m³和(39.95±11.56) μg/m³, 占PM_{2.5}质量浓度的(33.73±9.40)%和(42.72±17.17)%。站台环境PM_{2.5}中Fe、Mn和Ba的PI均值分别为29.67、9.24和7.13, EF均值分别为20.15、4.55和4.33; 隧道环境PM_{2.5}中Fe、Mn和Ba的PI均值分别为36.30、11.23和8.30, EF均值分别为19.44、4.16和4.07; Fe、Mn和Ba的污染程度均为非常高, 富集水平分别为严重、中等和中等。**结论** 本次调查的地铁车站PM_{2.5}中主要金属污染物为Fe、Mn和Ba, 并在地铁环境中富集。

关键词: 地铁车站; PM_{2.5}; 金属元素

中图分类号: R122

文献标识码: A

文章编号: 2096-5087 (2020) 11-1096-04

The pollution of metal elements in PM_{2.5} at the metro stations

WANG Kai, ZHANG Xia, SU Jin

Shanghai Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China

Abstract: **Objective** To investigate the pollution of metal elements in PM_{2.5} at the metro station by monitoring, so as to provide evidence for health protection strategies. **Methods** The PM_{2.5} concentrations on the platforms, in the tunnels, and above the ground of two selected metro stations in some city were collected and measured by electronic balance. The concentrations of Fe, Al, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cr, Ba and Cd in PM_{2.5} were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The pollution index (PI) and enrichment factor (EF) of these elements were analyzed. **Results** The concentration of PM_{2.5} was (101.46±32.88) μg/m³ on the platforms, (104.42±32.95) μg/m³ in the tunnels and (74.25±13.29) μg/m³ above the ground. The highest Fe concentrations were (33.19±5.93) μg/m³ on the platforms and (39.95±11.56) μg/m³ in the tunnels, accounting for (33.73±9.40)% and (42.72±17.17)% of PM_{2.5}. The average PI values of Fe, Mn and Ba in PM_{2.5} on the platforms were 29.67, 9.24 and 7.13, in the tunnels were 36.30, 11.23 and 8.30, respectively, with very high level of pollution; the average EF values of Fe, Mn and Ba in PM_{2.5} on the platforms were 20.15, 4.55 and 4.33, in the tunnels were 19.44, 4.16 and 4.07, with serious, medium and medium level of enrichment, respectively. **Conclusion** The main metal pollutants in PM_{2.5} at the metro station are Fe, Mn and Ba, which are enriched in the metro environment.

Keywords: metro station; PM_{2.5}; metal elements

PM_{2.5}是重要空气污染物之一, 人体暴露于高浓

度的颗粒物及金属元素易引起呼吸系统和心血管疾病, 增加致癌风险^[1-4]。PM_{2.5}具有较强的吸附性, 容易富集有毒重金属。相关研究发现, 地铁车站空气颗粒物能不同程度地富集铁(Fe)、锰(Mn)、镍(Ni)和铬(Cr)等重金属元素^[5-7]。近年来, 我国城市地

DOI: 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2020.11.004

作者简介: 王凯, 本科, 高级工程师, 主要从事卫生检测、现场检测技术研究工作

通信作者: 苏瑾, E-mail: sujia@scdc.sh.cn

铁高速发展,某直辖市地铁的客流量大,人群密度高,长期吸入含重金属的 $PM_{2.5}$ 可能危害健康^[8-9]。本文通过检测地铁车站空气 $PM_{2.5}$ 中 Fe、Al、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cr、Ba 和 Cd 10 种金属元素含量,了解污染情况,为制定地铁环境卫生防护措施提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂 中流量颗粒物采样器 TH-150H (天虹, 国产), 配套 $PM_{2.5}$ 切割器, 时间控制器; 高低温湿热试验箱 BPHS-120A (一恒, 国产), 恒温 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 恒湿 $(40 \pm 3)\%$; 十万分之一天平 AUW220D (岛津, 日本), 精度 0.01 mg; 石墨消解仪 SPB 50-24 (PerkinElmer, 美国); 电感耦合等离子体质谱仪 NexION 2000 (PerkinElmer, 美国)。特氟龙滤膜 (WATERMAN, 美国), 聚四氟乙烯薄膜材质, 直径 90 mm, 孔径 5.0 μm 。

1.2 采样方法 选择某直辖市 2 座客流量最大的地铁车站为监测现场, 站台为岛式结构并设有玻璃屏蔽门, 站台地面及墙面均铺设大理石, 列车隧道为混凝土结构, 毛坯。车站途经列车的运行间隔为 2~5 min。根据 GB/T 18204.2—2014《公共场所卫生检验方法第 2 部分: 化学污染物》要求^[10], 在夏季 (2018 年 8 月) 和冬季 (2019 年 1 月) 分别选择 1 个工作日, 采用中流量颗粒物采样器采集空气中 $PM_{2.5}$ 颗粒。每个工作日在 7:00—11:00 和 15:00—19:00 各采集 1 组 $PM_{2.5}$ 滤膜样本, 共采集 4 组样本。每个车站设置 3 个监测点, 站台中心区域设置 1 个监测点, 室外和隧道区域各设置 1 个对照点。其中, 室外对照点位于地铁车站进风口上风向 5~10 m 的空旷区域; 隧道对照点位于地铁车站上行方向的端头门内, 且距离端头门前方 5~10 m 处。采样点高度为 1.0~1.5 m, 靠近人员呼吸带区域, 避开通风口和人行通道区域等。每个监测点同时设置 1 台采样仪。采样流量为 100 L/min, 采样前后均校准流量, 负载条件下流量误差控制在 $\pm 5\%$ 以内, 采样平均流量取采样前后校准流量的均值。

1.3 $PM_{2.5}$ 和金属元素测定 将采集的 $PM_{2.5}$ 滤膜送至实验室称重获得 $PM_{2.5}$ 质量, 分析滤膜中 Fe、Al、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cr、Ba 和 Cd 10 种金属元素含量。滤膜在采样前后均使用试验箱进行 24 h 温湿度平衡, 平衡后采用电子天平称重, 采样前后滤膜的质量差即为 $PM_{2.5}$ 质量。取 1/2 滤膜, 用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中, 加入 6.0 mL 硝酸-盐酸混合

溶液, 浸没滤膜, 加盖半密封, 置于石墨消解仪上消解, 120°C 加热回流 2 h, 消解后冷却备用。混合液冷却后, 以超纯水淋洗消解罐内壁, 加入 10.0 mL 超纯水, 静置 0.5 h 浸提, 定容至 50.0 mL。混合液经离心分离后取上清液, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定 10 种金属元素, 采用钪 (Sc)、铑 (Rh) 和铼 (Re) 进行内标质控, 加标回收率控制在 $100\% \sim 120\%$ 。同步对空白样品进行酸化处理, 并消解、分析。将地铁车站内采集的每个待测金属元素样品分析结果减去对应金属元素的空白样品分析结果, 即为待测金属元素含量。

1.4 判定指标 监测同一位置 $PM_{2.5}$ 和金属元素的平均质量浓度, 与 GB 3095—2012《环境空气质量标准》中的标准浓度 (日平均质量浓度 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 比较^[11]。计算金属元素占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的百分比、污染指数 (pollution index, PI) 和富集水平 (enrichment factor, EF), 计算方法如下^[12-13]:

金属元素占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的百分比 = $C_{\text{待测物}}/C_{PM_{2.5}}$

$PI = C_{\text{待测物}}/C_{\text{背景待测物}}$

$EF = (C_{\text{待测物}}/C_{\text{参考物}}) / (C_{\text{背景待测物}}/C_{\text{背景参考物}})$

式中, $C_{\text{待测物}}$ 为地铁环境中 (站台或隧道) 待测金属元素的质量浓度; $C_{PM_{2.5}}$ 为同一位置同一时段对应 $PM_{2.5}$ 的质量浓度; $C_{\text{背景待测物}}$ 为该金属元素在室外对照点对应时段内测得的质量浓度; $C_{\text{参考物}}$ 为参考物质在室外对照点对应时段内测得的质量浓度; $C_{\text{背景参考物}}$ 为参考物质在室外对照点对应时段内测得的质量浓度; 单位均为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

空气颗粒中的 Al 主要来自地表环境 (自然来源) 而非来自地铁环境 (人为来源), 且人为来源几乎不影响人为环境中的 Al 浓度^[13-16]。因此, 本研究以 Al 作为标准化浓度的参考物或背景参考物。EF 越大, 表明空气中人为来源产生的金属元素浓度越高。污染程度: $PI < 1$, 低; $1 \leq PI < 3$, 中等; $3 \leq PI < 6$, 较高; $PI \geq 6$, 非常高。富集水平: $EF < 3$, 轻微; $3 \leq EF < 5$, 中等; $5 \leq EF < 10$, 中度严重; $10 \leq EF < 25$, 严重; $25 \leq EF < 50$, 非常严重; $EF \geq 50$, 极其严重。

2 结果

2.1 地铁车站 $PM_{2.5}$ 浓度 站台、隧道和室外环境 $PM_{2.5}$ 质量浓度分别为 $(101.46 \pm 32.88) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(104.42 \pm 32.95) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(74.25 \pm 13.29) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。站台和隧道环境 $PM_{2.5}$ 质量浓度分别是室外环境的 1.37 倍和 1.41 倍, 是标准浓度的 1.35 倍和 1.39 倍。

2.2 地铁车站 $PM_{2.5}$ 金属元素浓度 站台、隧道和室

外环境 PM_{2.5} 中的 Fe 质量浓度最高, 分别为 (33.19±5.93) μg/m³、(39.95±11.56) μg/m³ 和 (1.48±1.08) μg/m³, 分别占 PM_{2.5} 质量浓度的 (33.73±9.40)%、(42.72±17.17)% 和 (1.88±1.01)%。站台和隧道环境 PM_{2.5} 中 Ni 质量浓度最低, 分别为

(5.13±1.67) ×10⁻³ μg/m³ 和 (8.32±4.14) ×10⁻³ μg/m³, 分别占 PM_{2.5} 质量浓度的 (0.01±0.00)% 和 (0.01±0.01)%; 室外环境 PM_{2.5} 中 Pb 质量浓度最低, 为 (4.07±3.20) ×10⁻³ μg/m³, 占 PM_{2.5} 质量浓度的 (0.01±0.00)%。见表 1。

表 1 地铁车站 PM_{2.5} 金属元素浓度

元素	质量浓度 ($\bar{x} \pm s$, μg/m ³)			占 PM _{2.5} 质量浓度的百分比 (%)		
	站台 (n=8)	隧道 (n=8)	室外 (n=8)	站台 (n=8)	隧道 (n=8)	室外 (n=8)
Fe	33.19±5.93	39.95±11.56	1.48±1.08	33.73±9.40	42.72±17.17	1.88±1.01
Al	0.37±0.09	0.44±0.10	0.32±0.22	0.37±0.12	0.48±0.20	0.41±0.25
Cu	0.08±0.05	0.11±0.06	0.05±0.05	0.09±0.07	0.10±0.04	0.06±0.05
Mn	0.35±0.06	0.42±0.13	0.14±0.14	0.35±0.09	0.45±0.18	0.16±0.15
Ni	(5.13±1.67) ×10 ⁻³	(8.32±4.14) ×10 ⁻³	(19.53±17.45) ×10 ⁻³	0.01±0.00	0.01±0.01	0.02±0.02
Pb	(6.86±3.91) ×10 ⁻³	(9.70±8.74) ×10 ⁻³	(4.07±3.20) ×10 ⁻³	0.01±0.00	0.01±0.01	0.01±0.00
Zn	0.30±0.09	0.38±0.14	0.33±0.10	0.30±0.08	0.42±0.23	0.45±0.14
Cr	0.03±0.01	0.05±0.02	0.06±0.01	0.03±0.01	0.05±0.03	0.08±0.02
Ba	1.00±0.30	1.19±0.56	0.21±0.15	1.03±0.39	1.35±0.87	0.26±0.15
Cd	—	—	—	—	—	—

注: “—”表示 Cd 滤膜浓度低于检出定量下限 0.10 mg/kg。

2.3 地铁车站 PM_{2.5} 金属元素污染程度 站台环境 PM_{2.5} 中 Fe、Mn 和 Ba 的 PI 均值分别为 29.67、9.24 和 7.13, 污染程度均为非常高; Cr、Ni 和 Zn 的 PI 均值分别为 0.50、0.57 和 0.96, 污染程度均为低。隧道环境 PM_{2.5} 中 Fe、Mn 和 Ba 的 PI 均值分别为 36.30、11.23 和 8.30, 污染程度均为非常高; Cr、Zn 和 Ni 的 PI 均值分别为 0.79、1.31 和 1.52, 污染程度分别为低、中等和中等。见表 2。

2.4 地铁车站 PM_{2.5} 金属元素富集水平 站台环境 PM_{2.5} 中 Fe、Mn 和 Ba 的 EF 均值分别为 20.15、4.55 和 4.33, 富集水平分别为严重、中等和中等; Ni、Cr 和 Zn 的 EF 均值分别为 0.27、0.45 和 0.76, 富集水平均为轻微。隧道环境 PM_{2.5} 中 Fe、Mn 和 Ba 的 EF 均值分别为 19.44、4.16 和 4.07, 富集水平分别为严重、中等和中等; Ni、Cr 和 Zn 的 EF 均值分别为 0.42、0.61 和 0.79, 富集水平均为轻微。见表 2。

3 讨论

研究结果显示, 某直辖市地铁车站站台和隧道环境的 PM_{2.5} 质量浓度分别是室外环境的 1.37 倍和 1.41 倍, 室外环境的 PM_{2.5} 质量浓度与标准浓度基本接近, 表明地铁车站 PM_{2.5} 主要为地铁运行时自身产生。隧道环境 PM_{2.5} 质量浓度与站台环境基本接近, 可能由

于站台环境并非全密闭, 屏蔽门存在漏风可能, 隧道区域对站台环境产生影响, 建议隧道区域采取有效的机械通风、除尘和清洁等措施。

站台和隧道环境 PM_{2.5} 中 Fe 质量浓度均超过 30 μg/m³, 均占 PM_{2.5} 质量浓度的 33% 以上。站台和隧道环境 Fe、Mn 和 Ba 元素的污染程度均为非常高。有研究表明, 地铁车站内每年产生颗粒物达 1 700 kg, 其颗粒物中 Fe 和 Mn 主要来源于列车轨道、车轮和制动系统的机械摩擦, Ba 是列车制动系统常见的金属元素^[17]。洛杉矶地铁车站中也曾发现 Fe 含量是地面的 12~45 倍^[18]。本研究中站台环境 PM_{2.5} 中 Fe 的富集水平为严重。国外研究也发现地铁车站中 Fe 有明显富集的现象, 如悉尼地铁车站中 Fe 的富集水平高达 61.31^[13]。Fe 主要为地铁运行时磨损引起的颗粒物所致, 而室外污染源对地铁车站内部环境的影响较小^[8,19]。

综上所述, 本次调查的某直辖市地铁车站 PM_{2.5} 中的主要金属污染物为 Fe、Mn 和 Ba, 建议改进铸造工艺降低金属磨损, 增设隧道除尘设备有效净化含大量金属的颗粒物, 增强隧道清扫频率降低隧道积尘, 采用磁铁或合适的静电吸附方式去除含铁磁性颗粒, 降低含铁颗粒物富集水平。由于本研究仅对 2 个地铁车站 PM_{2.5} 金属元素进行监测分析, 样本量

表2 地铁车站 PM_{2.5} 金属元素污染程度与富集水平

元素	站台环境				隧道环境			
	PI 均值	污染程度	EF 均值	富集水平	PI 均值	污染程度	EF 均值	富集水平
Al	2.04	中等	1.00	轻微	2.77	中等	1.00	轻微
Cr	0.50	低	0.45	轻微	0.79	低	0.61	轻微
Mn	9.24	非常高	4.55	中等	11.23	非常高	4.16	中等
Fe	29.67	非常高	20.15	严重	36.30	非常高	19.44	严重
Ni	0.57	低	0.27	轻微	1.52	中等	0.42	轻微
Cu	5.89	较高	3.42	中等	7.73	非常高	3.02	中等
Zn	0.96	低	0.76	轻微	1.31	中等	0.79	轻微
Ba	7.13	非常高	4.33	中等	8.30	非常高	4.07	中等
Pb	1.69	中等	1.13	轻微	2.41	中等	1.12	轻微

和代表性略显不足,有待进一步增加样本量,并深入研究 PM_{2.5} 和其他相关污染物(如致癌物)等分布特征、元素解析等,以提供更全面的风险控制建议。

参考文献

[1] World Health Organization. Health effects of particulate matter: policy implications for countries in Eastern Europe, Caucasus and Central Asia [R]. Copenhagen: World Health Organization, 2013.

[2] KIM K H, KABIR E, KABIR S. A review on the human health impact of airborne particulate matter [J]. Environ Int, 2015, 74 (1): 136-143.

[3] FARRAJ A K, WALSH L, HAYKAL C N, et al. Cardiac effects of seasonal ambient particulate matter and ozone co-exposure in rats [J]. Part Fibre Toxicol, 2015, 12: 12.

[4] GRAY D L, WALLACE L A, BRINKMAN M C, et al. Respiratory and cardiovascular effects of metals in ambient particulate matter: a critical review [J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2014, 234: 135-203.

[5] CUSACK M, TALBOT N, ONDRACEK J, et al. Variability of aerosols and chemical composition of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ on a platform of the Prague underground metro [J]. Atmos Environ, 2015, 118 (10): 176-183.

[6] PERRINO C, MARCOVECCHIO F, TOFFUL L, et al. Particulate matter concentration and chemical composition in the metro system of Rome, Italy [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2015, 22 (12): 9204-9214.

[7] World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe, second edition [R]. Copenhagen: World Health Organization, 2000.

[8] KAMPA M, CASTANAS E. Human health effects of air pollution [J]. Environ Pollut, 2008, 151 (2): 362-367.

[9] 黄强, 董发勤, 王利民, 等. PM_{2.5} 的细胞毒性及机制研究进展 [J]. 毒理学杂志, 2014, 28 (1): 68-72.

[10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 公共场所卫生检

验方法第2部分: 化学污染物: GB/T 18204.2—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[11] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气质量标准: GB 3095—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[12] JOANNA B K, RYSZARD M, MICHAL G, et al. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—a review [J]. Environ Geochem Health, 2018, 40 (6): 2395-2420.

[13] MARWA M, MOHAMMAD B A, JOHN L Z. Particulate matter concentrations and heavy metal contamination levels in the railway transport system of Sydney, Australia [J]. Transport Res D-Tr E, 2018, 62 (7): 112-124.

[14] CABRERA F, CLEMENTE L, BARRIENTOS E D, et al. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadimar toxic flood [J]. Sci Total Environ, 1999, 242: 117-119.

[15] MARTINS V, MORENO T, CRUZ M M, et al. Exposure to airborne particulate matter in the subway system [J]. Sci Total Environ, 2015, 511: 711-722.

[16] GONG Q J, DENG J, XIANG Y C, et al. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing [J]. J China Univ Geosci, 2008, 19 (3): 230-241.

[17] 陈韶章, 孙钟权, 王爱仪, 等. 地下铁道站台屏蔽门系统 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 9.

[18] KAM W, NING Z, SHAFER M M, et al. Chemical characterization and redox potential of coarse and fine particulate matter (PM) in underground and ground-level rail systems of the Los Angeles metro [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45 (16): 6769-6776.

[19] CHENG Y H, YAN J W. Comparisons of particulate matter, CO, and CO₂ levels in underground and ground-level stations in the Taipei mass rapid transit system [J]. Atmos Environ, 2011, 45 (28): 4882-4891.

收稿日期: 2020-05-11 修回日期: 2020-07-14 本文编辑: 田田