

兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 含量及其赋存形态分布研究*

白泽琳 李 萍 王胜利[#]

(兰州大学资源环境学院,甘肃 兰州 730000)

摘要 利用原子吸收光谱仪测定了兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 含量,并采用 Tessier 连续提取法分析了其赋存形态分布。结果表明:(1)地表灰尘中 Pb 质量浓度以居民小区最高,Cr 质量浓度以商业中心最高,分别达到 120.36、108.10 mg/kg。(2)兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 平均值分别是甘肃省土壤背景值(17.9、69.3 mg/kg)的 5.34、1.35 倍。总体来说,兰州城关区地表灰尘 Pb、Cr 含量处于国内中等偏下水平。(3)Pb、Cr 在地表灰尘中主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在,各采样点平均值中 Pb、Cr 残渣态分别占 75.33%、79.01%。(4)地表灰尘中 Cr 赋存形态分布规律与土壤中一致,因受工业污染影响较小,推测 Cr 主要来自土壤源,各采样点含量相近且略高于背景值的分布特点是由于甘肃省土壤 Cr 背景值本身较高造成的。(5)地表灰尘中 Pb 除公园绿地为轻度污染外,其他采样点均已达到中度污染水平;Cr 总体处于无实际污染水平。结合 Pb、Cr 主要以残渣态为主的特点,总体来说,兰州城关区地表灰尘中 Pb 累积污染程度严重,Cr 无污染。

关键词 地表灰尘 Pb Cr 赋存形态 兰州

Contents and chemical speciation of Pb and Cr in the surface dusts taken from Chengguan district of Lanzhou BAI Zelin, LI Ping, WANG Shengli. (College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou Gansu 730000)

Abstract: The contents and chemical speciation of Pb and Cr in the urban surface dusts taken from the Chengguan District of Lanzhou were analyzed by the flame atomic absorption spectrometer and Tessier sequential extraction methods. The results showed that the highest concentrations of Pb (120.36 mg/kg) and Cr (108.1 mg/kg) were found in the residential and commercial areas, respectively. The contents of Pb and Cr in surface dusts of Chengguan District were separately 5.34 and 1.35 times of the soil background values in Gansu Province. However, they still lower the mediate level of China in general. The Pb and Cr in the surface dusts of Chengguan District mainly occurred in a residual and Fe-Mn oxides state, the percentages of residual Pb and Cr in the dusts were 75.33% and 79.01%, respectively. The fraction of Cr speciation in dust was similar with that in soil, and Chengguan District suffered little influence from industrial pollution, so it could be speculated that Cr in dust mainly contributed from soil. The Cr content in different sampling sites was similar and slightly higher than the background value, this might caused by the relative high Cr background value of Gansu. Pb in all sampling sites reached the moderate pollution levels except in park green space (in middle pollution level). Generally speaking, the dusts in the Chengguan District of Lanzhou were moderately polluted by Pb and practically unpolluted by Cr.

Keywords: surface dust; Pb; Cr; chemical speciation; Lanzhou

地表灰尘作为城市污染物质的源与汇,已成为典型的非点源污染之一^{[1][153]}。地表灰尘中重金属污染物的危害性不仅取决于环境介质中的总含量(与土地利用方式、交通运输、城市建设等直接相关^{[2][36-41],[3][1361]}),还与元素的活动性及赋存形态密切相关^{[4][34],[5][64],[6][205]}。

目前,西北地区城市地表灰尘重金属污染的相

关研究甚少,兰州作为西北重要的重工业城市之一,工业排放加之河谷地形对污染物迁移、扩散的限制,使得兰州土壤、大气等环境介质中已出现重金属污染现象。城关区作为兰州政治、经济、贸易中心,是市民生活、工作和娱乐的主要区域,其环境质量的好坏直接影响到市民生活质量、健康水平的高低。Pb、Cr 作为地表灰尘重金属健康风险评价中非致癌危

第一作者:白泽琳,女,1991年生,本科,研究方向为环境科学。[#] 通讯作者。

* 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(No. lzujbky-2012-141);兰州大学 2012 年“本科教学工程”国家级大学生创新创业训练计划项目(No. 201210730090)。

害指数普遍较高的元素^[7],应当引起足够重视。为此,笔者利用原子吸收光谱仪测定分析了兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 含量和赋存形态,并评价其污染水平,以期对兰州重金属污染的控制、市民健康保障工作提供一些基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

按商业、居住、文教、公园主要集中区域分布特点,设置 13 个代表性采样点,具体见图 1。其中,采样点 1~4 为商业中心,采样点 5~8 为居民小区,采样点 9、10 为高校校园,采样点 11~13 为公园绿地。在天气持续干燥、无降水 3 d 后,于 2012 年 7 月 15、16 日无风晴朗的天气(气象数据详见表 1),用塑料毛刷和簸箕采集地表灰尘样品,每个采样点样品均由 8 个平行样等量混合而成。样品带回实验室,用筛子(孔径为 1 mm)剔除毛发、瓜子皮等杂质,自然风干后,过 100 目筛,密封于塑料袋中待测。



图 1 兰州城关区地表灰尘采样点位置

Fig. 1 Sampling sites of urban surface dusts in Chengguan region of Lanzhou

表 1 采样前后气象数据¹⁾

Table 1 The meteorological data during the sampling

日期	气温/℃	降水/mm	风级
7 月 11 日	21.9	2.8	无持续风向,微风
7 月 12 日	22.8	0	无持续风向,微风
7 月 13 日	24.3	0	无持续风向,微风
7 月 14 日	24.2	0	无持续风向,微风
7 月 15 日	26.3	0	无持续风向,微风
7 月 16 日	26.7	0	无持续风向,微风
7 月 17 日	21.6	3.7	无持续风向,微风

注:1)来源于中国天气网

1.2 分析与测试

地表灰尘中 Pb、Cr 含量分析采用 HF-HClO₄-HNO₃法消解,赋存状态分析采用 Tessier 连续提取

法^[8]分级提取,预处理后的样品均用 SOLARRM6 型原子吸收光谱仪火焰法测定。为减少实验误差,实验过程中所用化学试剂均为优级纯,所用容器均用 10%(质量分数)的稀硝酸溶液浸泡 24 h 以上,冲洗干净后用去离子水冲洗 3 遍,所有样品均做试剂空白,设置 20%的平行样。

2 结果与讨论

2.1 地表灰尘中 Pb、Cr 分析

由表 2 可见,Pb 含量顺序为居民小区>商业中心>高校校园>公园绿地,各采样点 Pb 质量浓度最高达到 120.36 mg/kg;Cr 含量顺序为商业中心>居民小区>公园绿地>高校校园,各采样点 Cr 质量浓度最高达到 108.10 mg/kg。

表 2 地表灰尘中 Pb、Cr 分析

Table 2 The concentrations of Pb and Cr in surface dusts

项目	Pb		Cr	
	质量浓度 (mg·kg ⁻¹)	土壤背景值 的倍数/倍	质量浓度 (mg·kg ⁻¹)	土壤背景值 的倍数/倍
商业中心	114.02	6.37	108.10	1.56
居民小区	120.36	6.72	94.44	1.36
高校校园	94.87	5.30	84.58	1.22
公园绿地	53.43	2.98	86.74	1.25
平均值	95.67	5.34	93.47	1.35
甘肃省土壤背景值 ^[9] 313.367	17.9	1.00	69.3	1.00

李玉武等^[10]研究表明,自无铅汽油推广后,汽车尾气不再是大气 Pb 污染的主要来源。甘肃自 2006 年实施《优质车用无铅汽油》(DB 62/1422—2006)后,兰州汽油使用逐渐规范,但之前长期使用含铅汽油造成累积、沉降于地表土壤中的 Pb,可能因人为活动或风力等作用,作为二次污染源吸附结合于地表灰尘及大气颗粒物上。居民小区进出车辆较多,商业中心交通繁忙、车速较慢、人流量大,因此交通污染以及高强度的人为活动使得这两个区域地表灰尘中 Pb 含量较高。其中,居民小区各采样点 Pb 含量存在较大差异,绿化程度好、清扫干净的中高档小区地表灰尘中 Pb 含量偏低,可能与植物叶片对大气中重金属污染物具有一定吸收作用以及小区清扫频率高等因素有关。兰州城关区功能区划分不明显,所以除公园绿地因远离市中心,受交通污染、建筑扬尘等人为干扰的影响较小,Pb 含量最低外,其他各采样点地表灰尘 Pb 含量相差不大。

Cr 在各采样点地表灰尘中含量相近,公园绿地地表灰尘中 Cr 含量只略低于商业中心和居民小区,说明地表灰尘中 Cr 含量受交通污染、人为扰动影响

较小,而且可能有相同的污染来源。诸多研究表明,地表灰尘中的 Cr 主要来自工业源,也与土壤背景值有关^{[1]1155-1156}。与秦松^{[2]3-4}的研究结果相比,兰州城关区地表灰尘中 Cr 平均值显著小于西固区(144.24 mg/kg)。兰州重工企业集中于西固区,城关区工厂较少,所以推测地表灰尘中 Cr 呈现这种分布规律是由于土壤 Cr 背景值本身较高造成的。

由表 2 可见:兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 平均值分别是甘肃省土壤背景值的 5.34、1.35 倍;除公园绿地外,Pb 在居民小区、商业中心和高校校园地表灰尘中含量均达到甘肃省土壤背景值的 5 倍以上。与国内外其他城市研究结果(见表 3)相比,Pb、Cr 含量均低于上海、洛阳和德里,高于北京和乌鲁木齐;香港和伦敦地表灰尘中 Pb 含量远高于兰州。可见,经济发展、产业结构、城市绿化以及土壤背景值与灰尘重金属分布规律密切相关。陈莉等^[1]研究表明,国内 Pb、Cr 平均值为 113.78、97.12 mg/kg。比较可知,兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 含量处于中等偏下水平。

表 3 国内外城市地表灰尘中 Pb、Cr

Table 3 The concentrations of Pb and Cr in surface dusts in other area around the world

城市	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	数据来源
北京	69.6	85.0	文献[12]
上海	212.94	218.91	文献[7]
乌鲁木齐	53.53	54.28	文献[13]
洛阳	176.04	401.63	文献[14]
香港	208~775		文献[15]
伦敦	544~1 637		文献[15]
德里	205	700	文献[16]
兰州	95.67	93.47	本研究

2.2 地表灰尘中 Pb、Cr 赋存形态分析

地表灰尘中 Pb、Cr 赋存形态分布比例见图 2。由图 2 可见,两者赋存形态分布规律相似,且同种元素在各采样点的赋存形态分布具有较高的一致性,尤以 Cr 最为显著。

Pb 在地表灰尘中主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在,各采样点平均值中残渣态占 75.33%,铁锰氧化物结合态占 22.42%,Pb 主要以矿物形式存在于地表灰尘中。该规律与西安^{[4]36}结果一致,但与香港街道地表灰尘中的 Pb 主要存在于铁锰氧化物结合态(70%)^{[3]1365}和上海城市地表灰尘中 Pb 的铁锰氧化物结合态最高(45.6%)^{[5]67-69}结论差异很大;而铁锰氧化物结合态和北京^{[6]207}的结果相似。可交换态和碳酸盐结合态仅占 0.23%和 0.77%,这可能是由于地表灰尘中有机质含量较

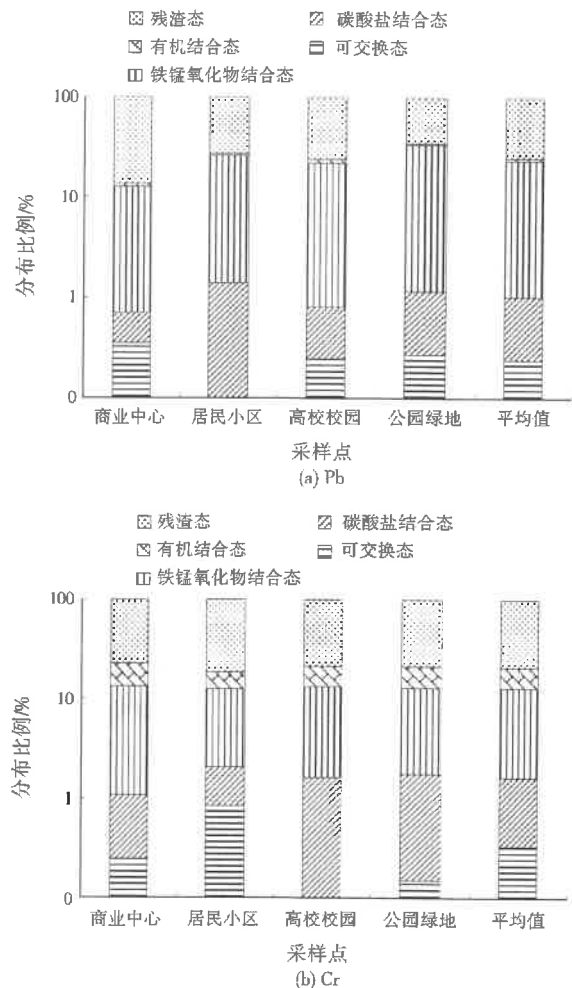


图 2 地表灰尘中 Pb、Cr 赋存形态分布比例

Fig. 2 The fractions of chemical speciation of Pb and Cr in surface dusts

多,—SH、—NH₂基团与 Pb²⁺形成稳定的结合物,且 Pb²⁺与水合氧化物间的化学吸附作用使得 Pb²⁺很难解吸^{[4]36}。

Cr 赋存形态分布在各采样点地表灰尘中一致,各采样点平均值中残渣态(79.01%)>铁锰氧化物结合态(11.58%)>有机结合态(7.8%)>碳酸盐结合态(1.29%)>可交换态(0.33%)。土壤中 Cr 残渣态占很大比例,铁锰氧化物结合态、有机结合态高于碳酸盐结合态和可交换态^[17-18],这与地表灰尘中 Cr 赋存形态分布规律一致。城关区受工业排放污染较轻,工业源不是地表灰尘 Cr 的主要来源,所以可知城关区地表灰尘中 Cr 主要来源于土壤,这与前面的推测相一致。

重金属 5 种赋存形态中,可交换态和碳酸盐结合态稳定性差,易释放到环境中,一般将这两种赋存形态之和作为表征重金属生物活性的指标^{[5]70}。由

研究结果可知,居民小区地表灰尘中 Pb、Cr 的可交换态和碳酸盐结合态之和最大,则其危害水平较高,应当引起重视。

2.3 地表灰尘中 Pb、Cr 污染评价

按照式(1),选用地累积指数法对地表灰尘中重金属含量进行评价,同时确定其污染程度。

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{c_i}{1.5B_i} \right) \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; c_i 为污染物实测值, mg/kg; B_i 是该污染物的地质背景值, mg/kg, 本研究选用甘肃省土壤重金属背景值^[9]313, 367。

评价标准为: $I_{geo} \leq 0$ 表示无实际污染; $0 < I_{geo} \leq 1$ 表示轻度污染; $1 < I_{geo} \leq 2$ 表示中度污染; $2 < I_{geo} \leq 3$ 表示中度至严重污染; $3 < I_{geo} \leq 4$ 表示严重污染; $4 < I_{geo} \leq 5$ 表示严重至极度污染; $I_{geo} > 5$ 表示极度污染。

由表4可知, Pb 除公园绿地为轻度污染外, 其他采样点均已达到中度污染水平; Cr 总体处于无实际污染水平, 除商业中心为轻度污染外, 其他采样点还未显示污染现象。结合 Pb、Cr 主要以残渣态为主的特点, 总体来说, 兰州城关区地表灰尘中 Pb 累积污染程度严重, Cr 无污染。

表4 地表灰尘中 Pb、Cr 的地累积指数
Table 4 Geo-accumulation indexes of Pb and Cr in surface dusts

采样点	Pb		Cr	
	污染指数	污染程度	污染指数	污染程度
商业中心	2.09	中度至严重污染	0.06	轻度污染
居民小区	2.16	中度至严重污染	-0.14	无实际污染
高校校园	1.82	中度污染	-0.30	无实际污染
公园绿地	0.99	轻度污染	-0.26	无实际污染
平均值	1.83	中度污染	-0.15	无实际污染

3 结 论

(1) 地表灰尘中 Pb 质量浓度以居民小区最高, Cr 质量浓度以商业中心最高, 分别达到 120.36、108.10 mg/kg。

(2) 兰州城关区地表灰尘中 Pb、Cr 平均值分别是甘肃省土壤背景值的 5.34、1.35 倍。总体来说, 兰州城关区地表灰尘 Pb、Cr 含量处于国内中等偏下水平。

(3) Pb、Cr 在地表灰尘中主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在, 各采样点平均值中 Pb、Cr 残渣态分别占 75.33%、79.01%。

(4) 地表灰尘中 Cr 赋存形态分布规律与土壤

中一致, 因受工业污染影响较小, 推测 Cr 主要来自土壤源, 各采样点含量相近且略高于背景值的分布特点是由于甘肃省土壤 Cr 背景值本身较高造成的。

(5) 地表灰尘中 Pb 除公园绿地为轻度污染外, 其他采样点均已达到中度污染水平; Cr 总体处于无实际污染水平。结合 Pb、Cr 主要以残渣态为主的特点, 总体来说, 兰州城关区地表灰尘中 Pb 累积污染程度严重, Cr 无污染。

参考文献:

- [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).
- [2] 秦松. 西固城区街道灰尘重金属含量的分布、来源及质量评价[D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [3] LI Xiangdong, POON C S, LIU P S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11/12).
- [4] 田晖. 西安市街道灰尘中铬、镉、铅赋存状态及环境效应[J]. 北京地质, 2002, 14(2).
- [5] 王丽丽, 刘敏, 欧冬妮, 等. 上海城市地表灰尘重金属粒级效应与赋存形态研究[J]. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2009(6).
- [6] 刘春华, 岑况, 于扬. 北京市街道灰尘中重金属元素赋存状态及环境效应[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2).
- [7] 常静, 刘敏, 李先华, 等. 上海地表灰尘重金属污染的健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2009, 29(5): 548-554.
- [8] TESSIER A, CAMPELL P G, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [9] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [10] 李玉武, 刘威德, 李冰, 等. 绝对因子分析法解析北京大气颗粒物中铅来源[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3310-3319.
- [11] 陈莉, 李凤全, 叶玮, 等. 区域尺度的城市灰尘重金属分布[J]. 水土保持通报, 2011, 31(6): 194-198, 212.
- [12] 向丽, 李迎霞, 史江红, 等. 北京城区道路灰尘重金属和多环芳烃污染状况探析[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 159-167.
- [13] WEI Binggan, JIANG Fengping, LI Xuemei, et al. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China[J]. Microchemical Journal, 2009, 93(2): 147-152.
- [14] 刘德鸿, 王发园, 周文利, 等. 洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 254-259.
- [15] WANG W H, WONG M H, LEHARNE S, et al. Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dusts collected from Hong Kong and London[J]. Environmental Geochemistry Health, 1998, 20(4): 185-198.
- [16] BANERJEE A D K. Heavy metal levels and soils phase speciation in street dusts of Delhi, India[J]. Environmental Pollution, 2003, 123(1): 95-105.
- [17] 陈英旭, 何增耀, 吴建平. 土壤中铬的形态及其转化[J]. 环境科学, 1993, 15(3): 53-56.
- [18] 弓成, 王海燕, 黄丽岩. 北京市土壤重金属形态分析[J]. 城市环境与城市生态, 2006, 19(5): 38-40.

编辑: 黄 苇 (修改稿收到日期: 2012-12-06)