

文章编号: 0254 - 5357(2013)04 - 0632 - 06

新疆石河子城区道路尘土的铅污染和铅同位素示踪研究

黄勇^{1,2}, 高博^{1*}, 王健康³, 李强¹, 郭太君²

(1. 中国水利水电科学研究院水环境研究所, 北京 100038;

2. 吉林农业大学园艺学院, 吉林 长春 130118;

3. 石河子大学水利建筑工程学院, 新疆 石河子 832000)

摘要: 城市道路尘土中重金属污染已成为当前重大的环境问题之一。本文对我国西部石河子市城区道路尘土的重金属污染进行评价, 利用电感耦合等离子体质谱法测定铅的含量及铅同位素组成, 采用地积累指数法评价铅的污染程度。结果显示, 石河子市城区道路尘土中重金属铅的含量范围为 19.36 ~ 84.63 mg/kg, 平均含量为 37.85 mg/kg, 高于当地土壤背景值, 但明显低于我国其他大中型城市, 表明当前石河子市的环境质量已经受到人为活动的干扰; 尘土中铅的地积累指数在 -0.59 ~ 1.54 之间, 平均值为 0.30, 属于轻度污染水平。利用铅同位素示踪法识别铅污染的来源, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值的范围是 1.159 ~ 1.182, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值的范围是 2.391 ~ 2.457, 均接近于煤炭和建筑材料的铅同位素比值, 初步判断石河子道路尘土的铅污染主要受到煤炭燃烧和城市建设的影 响。

关键词: 铅污染; 地积累指数; 铅同位素; 道路尘土

中图分类号: O614.433; X820.4; O657.63

文献标识码: A

城市交通、工业“三废”、生活垃圾等人类活动都会导致重金属元素在城市的道路尘土中不断累积, 从而对城市环境和人体产生潜在的危害^[1-2]。因此, 道路尘土中重金属污染已成为当前重大的环境问题之一。铅作为一种有毒的金属元素, 可以通过不同途径进入人体并积累, 对人体产生较大的毒性, 尤其是对儿童有极大危害和影响^[3-5]。稳定同位素示踪技术是探讨环境中重金属污染源解析的有效方法之一。在自然体系中, 铅同位素由于其质量重, 且铅同位素之间相对质量差异小, 不易受到外界环境的影响, 几乎不受次生过程的影响, 可以较好地保留污染源的源区特点, 起到了地球化学“指纹”作用, 因此, 铅同位素示踪技术可以有效地示踪环境中不同介质中铅污染的来源^[6-9]。

研究发现, 我国城市土壤重金属污染的总体趋势是长江以南的城市土壤重金属污染比长江以北的城市严重, 中小城市的土壤重金属污染要低于特大城市。重金属污染最严重的城市主要位于我国中部地

区, 而铅是主要污染重金属之一^[10]。石河子市位于我国西部的新疆地区, 随着国家西部大开发的实施以及石河子市工农业的快速发展, 其城市环境也必将发生显著变化。对于石河子城市环境的重金属污染, 尤其是城市道路尘土重金属铅污染的评价和铅污染源识别的研究目前还未曾报道。本文采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对石河子市城区道路尘土中铅的含量及其同位素组成进行测定和分析, 利用地积累指数法^[11]评价道路尘土中重金属铅的污染水平, 并采用铅稳定同位素示踪技术对城区环境中的污染源进行判别, 以期为石河子市城区环境中铅污染的控制和治理提供基础数据和理论依据。

1 样品分析方法和质量控制

1.1 样品采集与处理

道路尘土样品于 2012 年 8 月采集, 前期晴天累计天数约为两周。道路尘土样品采样点设置在石河子市城区主干道及部分次级干道交汇处, 街道地面

收稿日期: 2013-01-16; 接受日期: 2013-01-24

基金项目: 国家重大科学仪器装备专项(2011YQ14015009); 国家自然科学基金创新研究群体基金项目(51021066)

作者简介: 黄勇, 硕士研究生, 主要研究方向为环境中重金属污染监测和评价。E-mail: huang89y@163.com。

通讯作者: 高博, 博士, 高级工程师, 研究方向为重金属元素环境地球化学。E-mail: gaobo@iwhr.com。

主要为水泥地,共设置32个采样点,尘土样品的采集点在空间上的分布见图1。尘土样品采集后自然风干,拣出石砾和植物残渣,并充分混匀。先通过1 mm尼龙筛网去除树叶、烟头等杂物后,再将样品用63 μm 尼龙筛网过滤,并用封口袋装好待用。

1.2 铅含量测定和质量控制

所有试验用水由 Milli-Q 高纯水发生器制得,硝酸和氢氟酸为微电子级(BV-Ⅲ级,北京化学试剂研究所)。实验过程中所用的器皿均用20%硝酸浸泡12 h,并高纯水冲洗干净后备用。

准确称取样品40 mg,置于容量为10 mL的聚四氟乙烯消解罐中。然后加入2 mL硝酸和0.2 mL双氧水,超声1 h后在电热盘上60℃保温24 h。蒸干样品,加入2 mL 6 mol/L硝酸,超声1 h后保温过夜,然后加入2 mL氢氟酸放在电热盘上,再于60℃保温24 h。蒸干样品,加入1 mL 6 mol/L硝酸和1 mL氢氟酸,放入高压釜中在190℃消解48 h。此消解程序可以保证沉积物样品完全消解并得到澄清的溶液。稀释后,采用Elan DRC-e型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国PerkinElmer公司)测定样品中重金属元素Pb的含量。

质量控制:在分析沉积物样品的同时,采用相同的分析程序分析了空白样品、平行样品以及土壤标准物质GSBZ 50011-88测定结果在标准物质的参考值范围之内,样品回收率为85%~105%。

1.3 铅稳定同位素比值测定

铅同位素比值直接采用Elan DRC-e型ICP-MS质谱仪测定,具体参数见表1。采用美国NIST标准物质NIST SRM-981溶液校正质量歧视效应和仪器参数的漂移。NIST SRM-981标准样品的铅同位素比值²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb测定结果为1.0926和2.3743,分别与标准值1.0933和2.3704相吻合,同位素比值测定精度<0.5%。

表1 Pb同位素比值测定的仪器工作参数

Table 1 The working parameters of the ICP-MS instrument for Pb isotope ratio measurement

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
灵敏度	1000 cps	读数	5
CeO/Ce产率	<3%	重复次数	5次
Ba ⁺⁺ /Ba产率	<3%	采样锥	镍锥
扫描次数	250次	样品进样浓度	10~30 μg/L

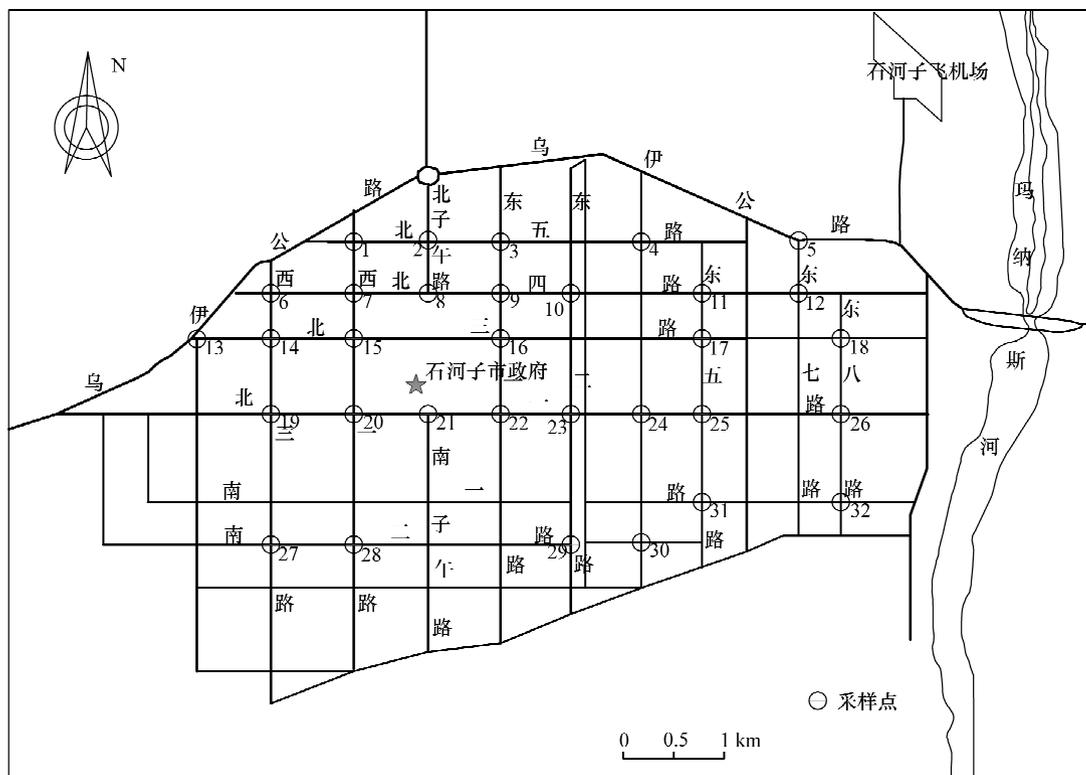


图1 石河子市道路尘土采样点示意图

Fig. 1 Sampling sites of road dusts in Shihezi City

1.4 污染评价方法——地积累指数法

地积累指数 I_{geo} (Geoaccumulation Index) 是德国学者 Müller 于 1979 年提出的用来定量评价污染物中重金属积累的指标, 计算公式:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (1.5 \times B_n)]$$

式中: C_n 为尘土中铅元素的实测值, B_n 为该地区土壤中铅的环境背景值 (本研究取值为 19.40 mg/kg)^[12]。地积累指数所对应的污染程度包括 0~6 级共 7 个级别, 具体见表 2。

表 2 地积累指数与污染程度分级

Table 2 Geoaccumulation index and classification of pollution degree

I_{geo} 值	级数	污染程度	I_{geo} 值	级数	污染程度
<0	0	无	3~4	4	强
0~1	1	无~中	4~5	5	强~极强
1~2	2	中	>5	6	极强
2~3	3	中~强			

2 城区道路尘土的铅含量水平和铅污染评价

2.1 铅含量水平

石河子市城市道路尘土中铅含量的测定结果见表 3。结果表明, 石河子城市道路尘土中铅的含量变化范围为 19.36 ~ 84.63 mg/kg, 平均含量为 37.85 mg/kg, 接近于当地铅含量背景值 (19.40 mg/kg)^[12] 的 2 倍; 铅含量的变异系数为 35.21%, 表明石河子市道路尘土铅污染存在不均一性。在各采样点中, 最低值 (19.36 mg/kg) 出现在 27 号采样点 (南二路与西三路交叉口), 最大值 (84.63 mg/kg) 出现在 32 号采样点 (南一路与东八路交叉口)。在所有采样点中, 铅含量高于背景值 3 倍及以上的采样点有 3 个 (占总数的 9%), 分别是 1、2、32 号采样点; 铅含量为背景值 2~3 倍的采样点有 9 个 (占总数 28%), 分别是 3、7、8、9、15、16、25、26、29 号采样点; 其余采样点的铅含量均为背景值的 1~2 倍。从图 1 采样点的分布可以看出, 道路尘土中铅含量水平较高的区域主要分布在城区的西北和东南。

与国内其他城市道路尘土的铅含量比较 (表 4) 可以看出, 石河子市城市道路尘土中铅含量明显低于国内其他重点城市, 这可能是由于经济发展水平和人类活动程度不同, 污染程度也不同。实际上, 城市环境中包括快速发展的重大工业、频繁拥挤的城市交通、人口密集的人为活动等都有可能使道路尘土中铅含量的增高。另外, 在采样点的选择、样品

采集以及测定方法等研究过程中存在的差异, 也会增加城市道路尘土中铅含量测定的差异性。

表 3 石河子道路尘土中铅含量

Table 3 Concentrations of Pb in road dusts collected from Shihezi City

数值	$w(\text{Pb}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	相对背景值的倍数
最小值	19.36	1.00
最大值	84.63	4.36
平均值	37.85	1.95
变异系数/%	35.21	-
背景值	19.40	1.00

表 4 石河子和其他城市道路尘土中铅的含量比较

Table 4 Comparison of Pb content in road dusts of Shihezi City and other cities

城市	$w(\text{Pb}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	相对于石河子 Pb 含量的倍数	文献
上海	416.63	11.01	[13]
广州	240	6.34	[14]
西安	230	6.08	[15]
成都	372	9.83	[16]
重庆	79.38	2.10	[17]
石河子	37.85	1	本研究

2.2 铅污染程度评价

石河子城市道路尘土铅污染的地积累评价结果见表 5。从表 5 可以看出, 城区各采样点样品的地积累指数的变化范围为 -0.59 ~ 1.54, 平均值为 0.30。总体来讲, 尘土中铅的地积累指数分级范围介于 0~2 之间, 污染程度处于无污染~中度污染水平。其中, 3 个采样点属于中度污染水平 (占总数 9.4%), 9 个采样点属于无污染水平 (占总数 28.1%), 其余 20 个采样点 (占总数 62.5%) 处于在无污染~中度污染水平, 这表明石河子城市道路环境铅污染整体上基本属于轻度污染水平。

3 城区道路尘土的铅同位素组成及示踪

3.1 铅同位素组成

石河子城市道路尘土的铅同位素组成分析结果见表 6。²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb 比值范围分别为 1.159~1.182 和 2.391~2.457, 平均值分别为 1.170 和 2.415。一般而言, 自然界产生的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 比值较高 (>1.200), 而人为产生的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 比值低于 1.200, 一般在 0.96~1.200 之间^[18]。石河子道路尘土的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 比值普遍低于 1.200, 这也表明石河子道路尘土的铅污染已经受到人类活动的影响。

表5 地积累指数评价结果

Table 5 The assessment results of geoaccumulation index for Pb in road dusts

采样点	地积累指数	污染程度	采样点	地积累指数	污染程度
1	1.02	中	17	0.38	无~中
2	1.03	中	18	-0.10	无
3	0.74	无~中	19	0.04	无~中
4	0.14	无~中	20	0.38	无~中
5	-0.10	无	21	0.11	无~中
6	-0.08	无	22	-0.33	无
7	0.50	无~中	23	-0.24	无
8	0.70	无~中	24	0.15	无~中
9	0.56	无~中	25	0.86	无~中
10	0.13	无~中	26	0.85	无~中
11	0.33	无~中	27	-0.59	无
12	0.06	无~中	28	-0.08	无
13	0.23	无~中	29	0.54	无~中
14	0.23	无~中	30	-0.19	无
15	0.45	无~中	31	-0.29	无
16	0.68	无~中	32	1.54	中
			平均值	0.30	无~中

表6 石河子道路尘土与其他环境介质的铅同位素比值

Table 6 Pb isotope ratio of road dusts in Shihezi and other environment media

样品	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	参考文献
汽油(无铅)	1.138 ~ 1.160	-	[19]
汽油(含铅)	1.098 ~ 1.116	-	[19]
燃煤	1.143 ~ 1.205	2.446 ~ 2.494	[20]
建筑材料	1.122 ~ 1.200	2.404 ~ 2.469	[20]
冶金灰尘	1.148 ~ 1.164	-	[20]
石河子道路尘土	1.159 ~ 1.182 (平均值1.170)	2.391 ~ 2.457 (平均值2.415)	本研究

由图2可知,石河子城市道路尘土的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb与1/Pb呈显著的线性正相关关系($R^2 = 0.6361$),可以采用二元混合(Binary Mixing)模型加以解释,说明道路尘土的铅污染可能是由两种不同的铅源共同作用的结果。

3.2 示踪研究

由表6可知,汽油(无铅或含铅)的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb范围是1.098 ~ 1.160,而石河子道路尘土样品的铅同位素比值明显高于此范围,说明道路尘土中的铅受到汽车尾气的影响并不显著。目前,研究发现我国其他城市的汽车尾气排放已不再是城市大气颗粒物中Pb的主要来源^[20-21]。燃煤的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb范围分别为1.143 ~ 1.205和2.446 ~ 2.494,建筑材料成分的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb范围分别为1.122 ~ 1.200和2.404 ~ 2.469,尘土的铅同位素比值介于这两种介质的范围之内。结合当地的

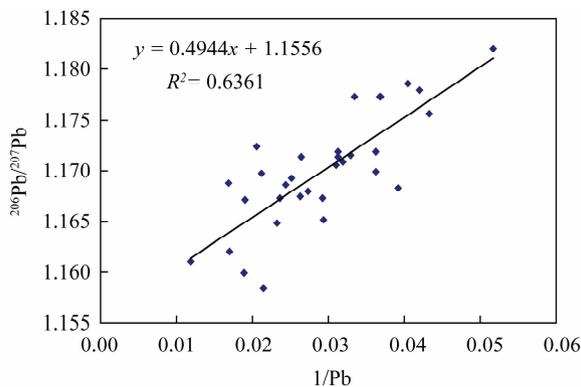


图2 石河子市道路尘土中²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb与1/Pb的关系

Fig. 2 The relationship of ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and 1/Pb for road dusts in Shihezi City

情况进行分析,石河子市尚未拥有大型的重工业,而当地拥有一座燃煤的发电厂,煤燃烧过程中产生含铅粉尘,随大气沉降到街道上,并在道路尘土中富集;另外,石河子市目前正处于城市快速发展之中,大量城市的基础设施建设过程中都会产生大量含铅的建筑材料残渣及灰尘,并随风力等外力作用在城市街道中沉降,最后与道路尘土相混合。根据二元混合模型可以估算这两类铅污染源(煤炭燃烧和建筑扬尘)对道路尘土相对贡献率。假设自然源的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb值为1.200,人为源主要为煤炭燃烧,其²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb值为1.143,则计算出的煤炭燃烧对道路尘土的贡献率约为52.6%;假设人为源主要为建筑扬尘,其²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb值1.122,则计算出的建筑扬尘对道路尘土的贡献率约为38.5%。

4 结语

本文研究表明石河子市道路尘土中的铅含量为19.36 ~ 84.63 mg/kg(平均含量为37.85 mg/kg),高于当地土壤背景值,明显低于国内其他大中型城市,说明目前石河子城市的环境质量已受到人为活动的干扰,但城区道路尘土的铅污染程度总体处于轻度污染水平。铅同位素示踪研究显示了铅污染主要是受两种不同来源铅的共同作用,初步判断出铅污染来源是煤炭的燃烧和城市建设过程中残留的建筑扬尘。本研究结果可为今后石河子城区道路尘土中其他重金属污染现状的科学评价提供基础数据和理论支持,对石河子城市的重金属污染的控制和治理具有一定的指导意义。

值得指出的是,城市道路尘土中重金属铅的来源很复杂,包括交通车辆尾气排放、煤炭燃烧、工矿

排放、生活垃圾、城市建筑灰尘等多个途径。本研究收集到的代表性端元物质 Pb 同位素比值数据较少,因此只能初步估算城市环境中铅源的贡献,针对西部地区典型 Pb 排放源样品的采集以及相应同位素比值的测定将是后续研究的重要内容。

5 参考文献

- [1] Li X D, Poon C, Liu P S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11-12): 1361-1368.
- [2] 刘春华,岑况,于扬.北京市街道灰尘中重金属元素赋存形态及环境效应[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 205-209.
- [3] 郭笃发.环境中铅和镉的来源及其对人和动物的危害[J]. *环境科学进展*, 1994, 2(3): 71-76.
- [4] Needleman H. Lead poisoning [J]. *Annual Review of Medicine*, 2004, 55: 209-222.
- [5] Hilary A G. The biological chemistry of lead [J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2001, 5: 223-227.
- [6] 吴龙华,张长波,章海波,骆永明.铅稳定同位素在土壤污染物来源识别中的应用[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 227-230.
- [7] Cheng H F, Hu Y N. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1134-1146.
- [8] Ip C C M, Li X D, Zhang G, Wong C S C, Zhang W L. Heavy metal and Pb isotopic compositions of aquatic organisms in the Pearl River Estuary, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138: 494-504.
- [9] Gao B, Liu Y, Sun Y, Liang X R, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(1): 114-120.
- [10] 王莹,陈玉成,李章平.我国城市土壤重金属的污染格局分析[J]. *环境化学*, 2012, 31(6): 763-770.
- [11] Förtner U. Lecture Notes in Earth Science (Contaminated Sediments) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 107-109.
- [12] 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.
- [13] 史贵涛,陈振楼,许世远,王利,张菊,李海雯,李丽娜.上海城市公园及灰尘中重金属污染特征[J]. *环境科学*, 2007, 28(2): 238-242.
- [14] Duagoren-Aydin N S, Wong C S C, Aydin A, Song Z, You M, Li X D. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(4): 375-391.
- [15] Han Y M, Du P X, Cao J J, Eric S P. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dust of Xi'an, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 355(1-3): 176-186.
- [16] 施择明,倪军师,张成红.成都市近地表大气尘的地球化学特征[J]. *地球与环境*, 2004, 32(3-4): 53-58.
- [17] 李章平,陈玉成,杨学春,魏世强.重庆市主城区街道地表中重金属的污染特征[J]. *水土保持学报*, 2006, 20(1): 114-116.
- [18] Sturges W T, Barrie L A. Lead 206/207 isotope ratio in the atmosphere of North America as trace and Canadian emissions [J]. *Nature*, 1987, 329(6135): 144-146.
- [19] Mukal H, Furute N, Fujii T, Ambe Y, Sakamoto K, Hashimoto Y. Characterization of sources lead in the urban air of Asia using ratio of stable lead isotopes [J]. *Environment Science & Technology*, 1993, 27: 1347-1356.
- [20] Chen J M, Tan M G, Li Y L, Zhang Y M, Lu W W, Tong Y P, Zhang G L. A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 1245-1253.
- [21] Zhang J, Tan M G, Shibata Y, Tanaka A, Zhang G L, Zhang Y M, Shan Z C. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1191-1200.

Lead Pollution and Isotopic Signature of the Dusts around Urban Roads in Shihezi City, Xinjiang Province

HUANG Yong^{1,2}, GAO Bo^{1*}, WANG Jian-kang³, LI Qiang¹, GUO Tai-jun²

(1. Department of Water Environment, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China;

2. College of Horticulture, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

3. College of Water Conservancy & Architectural Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: Heavy metal pollution on urban roads is an important problem for the city environment. Lead pollution characteristics in the dusts around urban roads has been studied and assessed in Shihezi, west China. Pb concentrations and Pb isotopic compositions in dusts were measured using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The Geoaccumulation Index was applied to the assessment of the degree of Pb pollution. The results show that the range of lead concentrations in the dusts is 19.36 – 84.63 mg/kg (mean concentration: 37.85 mg/kg), which is higher than the local soil background value and lower than values in other big cities in China. The results indicate that a considerable Pb contamination in the Shihezi city environment was significantly affected by anthropogenic activities. The range of the Geoaccumulation Index is -0.59 – 1.54 (average value is 0.30), indicating that Pb is at the lightly to moderately polluted level. The Pb isotope ratios in dusts ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.159 – 1.182 and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 2.391 – 2.457) were similar to those in coal combustion and building materials.

Key words: lead pollution; geoaccumulation index; lead isotopic compositions; road dusts