

西安市公园大气降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的化学形态特征及其生物有效性^{*}

梅凡民^{1**} 徐朝友¹ 周亮^{1,2}

(1. 西安工程大学环境与化学工程学院, 西安, 710048; 2. 西安市环境保护科学研究院, 西安, 710002)

摘 要 采用连续提取法和原子吸收光谱法测定了西安市 11 个公园降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 等元素化学形态的含量。结果表明, 各公园降尘中 Cu 和 Pb 含量均超过该市道路灰尘平均含量的 7 倍和 3 倍以上, 有机态、铁锰氧化物态、碳酸盐态和可交换态分别为 Cu 总量的 38%、31%、15% 和 13%; 有机态、铁锰氧化物态、碳酸盐态和交换态分别为 Pb 总量的 35%、29%、14% 和 14%; 除北郊的公园外, 其它公园降尘中 Zn 的含量与道路灰尘接近, Zn 以铁锰氧化物态或残渣态为主; Cd 含量均未超过道路灰尘中的平均含量; 除城市运动公园外, 其它公园降尘中 Ni 含量低于或接近陕西省壤土。有机结合态 Cu 和 Pb 主要与生物碎屑物质和化石燃料不完全燃烧的产物有关, 铁锰氧化物结合态和交换态与制造业排放有关, 碳酸盐结合态与表土扬尘有关, Ni 和 Cd 以残渣态为主。各公园降尘中的 Pb 和 Cu 对人体健康具有潜在的威胁。

关键词 降尘, 重金属, 化学形态, 生物有效性, 污染源。

大气降尘是悬浮于大气中的颗粒物在重力、降水、湍流等因素的作用下降落于地表的大气颗粒物的总称。从动态过程来看, 大气悬浮颗粒物与降尘始终处于动态平衡之中, 二者互为源汇。工业源、交通源、商业源和地壳源等排放的重金属颗粒进入大气中, 不但严重地影响大气环境质量, 而且通过降水、干沉降等方式影响水体和土壤等环境介质的质量, 进而通过生物地球化学过程威胁到人体健康和生物圈的安全。因而自 20 世纪 60 年代以来关于环境介质的重金属污染成为环境化学领域关注的热点问题之一^[1-7]。

由于人类活动的各种污染源的排放以及自黄土高原北部沙漠沙尘的输入, 西安市已经成为中国北方大气颗粒物污染严重的城市之一。韩永明等发现^[5], 西安市道路灰尘中的 Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 等重金属含量显著大于土壤重金属含量, Ag 和 Hg 的污染与商业和家庭源污染有关, Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 主要与工业污染源有关, Pb、Zn 同时与交通源有关。田晖的研究发现^[8], 西安市道路灰尘中 Cr、Cd、Pb 等元素的赋存状态主要以残渣态为主。尽管研究者对中国一些城市降尘重金属化学形态作了研究^[6, 8-14], 但关于西安市大气降尘重金属化学形态和生物有效性还所知很少。由于具有植被覆盖高和空气动力学粗糙度大等特点, 城市公园的气象动力条件与道路环境有所不同; 同时, 机动车尾气排放对公园降尘的影响弱于道路灰尘, 这些因素都可能使城市公园降尘重金属的化学形态与道路灰尘有所差异。城市公园是市民休憩活动的重要场所, 研究该区域降尘中的 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni 等重金属的化学形态和污染状况, 也对保障居民身体健康和促进城市环境管理具有重要的现实意义。

本文利用 Tessier 的连续提取法^[15], 研究了 11 个公园大气降尘中 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni 重金属的化学形态及生物有效性, 为进一步辨析大气颗粒物重金属的污染源、编制大气颗粒物重金属排放清单和污染控制提供参考。

1 研究方法

1.1 采样地点和采样方法

采样地点分别位于西安市区东、西、南、北郊及城内共 11 个公园。具体包括位于城内的莲湖公园、革命公园和儿童公园、城东的兴庆公园、长乐公园、城西的劳动公园和丰庆公园、城南的大雁塔广场和曲江

2010 年 10 月 29 日收稿。

^{*} 国家重点基础研究项目(2006CB403701); 国家自然科学基金(40975094)资助。

^{**} 通讯联系人, E-mail: fanmin68@yahoo.com.cn

遗址公园、城北的文景公园和城市运动公园(图1)。用扫集法在晴朗无风天气下收集降尘^[14]: 选择多年无人打扫的屋檐上、建筑物边角、窗台上等部位,用清洁毛刷将降尘扫集在光洁的纸上,之后将其转入塑封袋中,贴好标签,封闭好,带回实验室筛除其中大颗粒杂质后待用。样品在 80℃ 下烘干 24 h,置于干燥器中恒温恒湿 24 h 后用电子天平称量,重复操作 3 次,求出样品的实际质量。

1.2 公园降尘的分级提取方法和生物有效性评价

应用 Tessier 关于土壤重金属操作形态的分类方法^[15]对降尘中的重金属进行分类。提取液中的 Cu、Ni、Cd、Zn、Pb 等重金属元素采用 PE 公司的 AA800 型原子吸收光谱仪测定。采用 K 系数对降尘中生物有效性进行评价^[6]。

2 结果与讨论

2.1 西安市公园大气降尘中 Cu、Pb 总量及化学形态分布特征

西安市各个公园降尘中 Cu 含量约在 500.5—592.5 mg·kg⁻¹ 之间,是西安市城市灰尘中 Cu 的平均值的 7 倍以上(城市灰尘中 Cu 的平均值为 72.3 mg·kg⁻¹^[5]),且各区域差异不大,其中丰庆公园(592.5 mg·kg⁻¹) 最大,长乐公园最小(500.5 mg·kg⁻¹);各公园降尘中平均的有机结合态 Cu、铁锰氧化物结合态 Cu、碳酸盐态 Cu 和可交换态 Cu 分别占到降尘中 Cu 总量的 38%、31%、15% 和 13% (图2)。来自于人类活动产生的生物质碎屑物质、煤的不完全燃烧过程中产生的有机质、机动车尾气排放的有机质是造成西安市公园降尘有机结合态 Cu 含量高的主要原因: 首先,来自城市及周边地区人们生活和生产过程产生的大量的生物质碎屑物质的沉降是最主要的原因。生物质碎屑物质分别来自分散的农贸市场瓜果蔬菜、露天垃圾台、生活垃圾堆放场、垃圾填埋场和周边农村的柴草碎屑等。从环境化学角度来看,植物和动物直接或间接地,从土壤(包括土壤施肥过程、农药、除草剂投放过程)、水体、大气等环境中不断地吸收和累积重金属从而使生物质中的重金属含量高于环境载体的含量,即生物对重金属的累积放大效应^[16]。当地和外来农产品的消费过程产生的废物中包含了如 Cu 元素等重金属组分,而这些生物碎屑物质和矿物质颗粒结合在一起,被大气湍流扩散到大气之中。由于城市公园内密集的植被和建筑物增加了地表的空气动力学粗糙度和滞尘效应,且大多数公园都分布于城市的人口稠密地区,公园降尘中由人类生活过程产生的生物质组分的比例必然高于其它区域。相应地,公园降尘中有机结合态的 Cu 会明显地大于其它形式的 Cu。有机结合态的 Cu 既可能是生物碎屑物质的组分,也可能是与生物碎屑物质中类似腐殖酸的大分子结合形成螯合物。人类生活废物在腐解的过程中,会产生腐殖酸大分子。这些腐殖酸大分子中的含氧官能团如羧基、羰基、酚羟基等可以与 Cu²⁺ 生成配合物,这也是有机结合态 Cu 比例高的原因^[17]。其次,化石燃料在不完全燃烧过程中产生的有机质中也结合了部分 Cu 元素。综上,从图2 可以看到,各个公园降尘中有机结合态 Cu 约占到 Cu 元素含量的 38% 左右,这印证了本文的分析,且与前人研究结果一致^[18]。

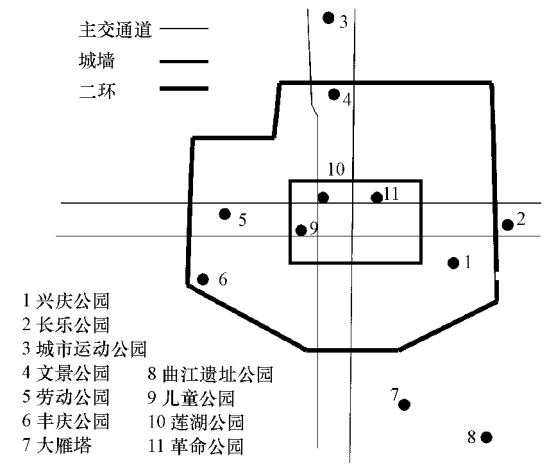


图1 公园降尘采样点分布简图
Fig.1 Spatial distribution of dustfall sampling sites in the parks of Xi'an City

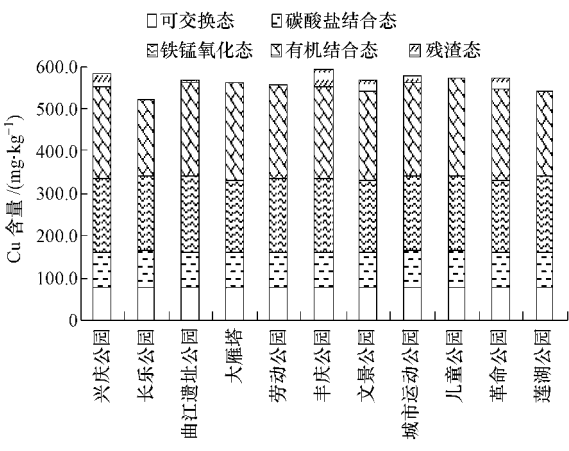


图2 西安市公园降尘中 Cu 含量及形态分布
Fig.2 Content and chemical species of Cu in the dustfall from the parks of Xi'an City

西安市城市公园降尘中铁锰氧化物结合态的 Cu 约占到降尘中 Cu 元素总量的 31% 左右(图 2) 与西安市机械加工、化工、电力、电器及电子产品的加工、销售和安装等产业过程释放含 Cu 的金属碎屑物质有密切的关系,上述产业活动排放的 Cu 及氧化物,能够被弱酸性体系所浸提,这便是铁锰氧化物结合态的 Cu。碳酸盐结合态的 Cu 元素占到降尘中 Cu 总量的 11% 左右(图 2),主要与来自黄土母质的碳酸盐碎屑物质有密切关系^[19]。来自黄土高原北部的风沙物质以及当地富含碳酸盐的黄土母质通过扬尘过程进入西安市大气中,再通过重力沉降和湍流沉降等过程降落到地表,成为降尘的重要来源。至于西安市公园降尘中的可交换态 Cu 的含量也在 60—70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,与城市灰尘平均值接近^[9]。公园降尘中 Cu 的可交换态含量高可能与三方面因素有关,一是与生物质碎屑有关,生物质碎屑中除本身含有一部分可溶性的 Cu^{2+} 外,还有一部分与 Cu^{2+} 形成的配合物也是可溶解的;二是与冶金、电镀、催化、仪表、合金和化工等工业过程产生的碎屑物质和废弃物有关,来自于这些物质的逸散性粉尘也可以导致大气降尘中可交换态 Cu 的含量增高。就西安市工业结构来看,电子、电力、兵器工业、电镀和化工等产业也是造成公园降尘中可交换态 Cu 含量高的原因之一;三是与大气中酸性气体如 SO_x 的排放有关,当 SO_x 等酸性气体排放时,会导致大气颗粒物中其它 Cu 元素组分如碳酸盐结合态 Cu 转化为可交换态 Cu。

总之,由于人类生活过程中产生的生物碎屑物质、冶金、机械、电子加工等产生的金属及氧化物碎屑、黄土母质的碳酸盐碎屑物质和冶金、机械、电子、电力以及兵器加工等行业排放的 Cu^{2+} 碎屑使得公园降尘中 Cu 元素的总量显著大于西安大气灰尘的背景值^[5]。

西安市公园降尘 Cu 的平均含量为 $561.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于重庆^[12]、南京^[20]、广州^[21]和长春市^[13]等地的降尘(图 3)。西安市与上述城市在自然与社会环境、产业与能源结构等方面存在的显著差异可能是导致大气降尘中 Cu 含量差异的重要原因。同时,城市公园由于强烈的吸烟滞尘功能,也是导致本文中公园降尘 Cu 含量高的重要因素。西安市公园降尘中 Cu 元素铁锰氧化物结合态的比例与重庆市相似(图 4),前者的有机结合态和铁锰氧化物结合态的比例更高,而后者可交换态 + 碳酸盐态的比例更高,这说明重庆市与 Cu^{2+} 及碳酸盐态 Cu 相关的工业排放对大气降尘中 Cu 元素的贡献更大。

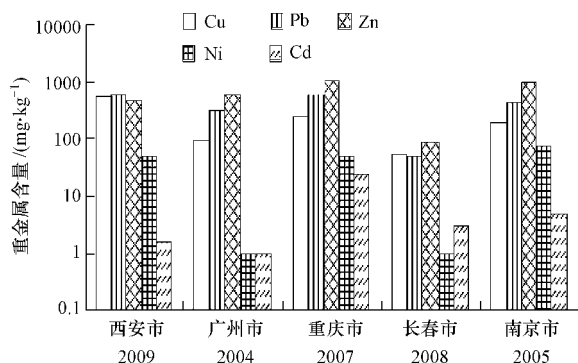


图 3 西安市公园降尘与部分城市降尘^[12-13, 20-21]中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 含量比较

Fig. 3 Comparison of Cu, Pb, Zn, Ni, Cd content in the dustfall between Xi'an City and other cities^[12-13, 20-21]

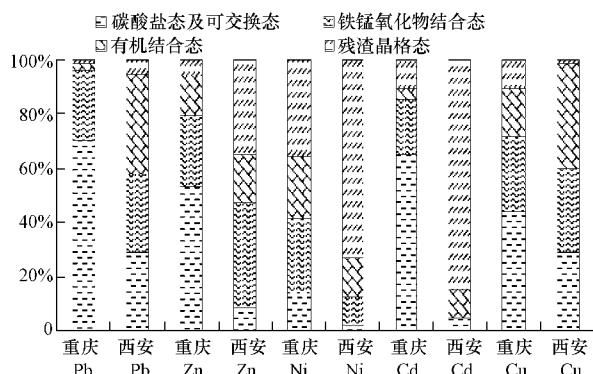


图 4 西安市公园降尘与重庆市降尘^[12]中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 等化学形态分布的比较

Fig. 4 Comparison of Cu, Pb, Zn, Ni, Cd species distribution between Xi'an and Chongqing city^[12]

西安市公园降尘中 Pb 含量在 $552.7—833.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间(图 5),其中文景公园降尘含量最高,长乐园最低。各个公园降尘中 Pb 含量均超过西安市灰尘中 Pb 平均值的 3 倍以上(该均值为 $140.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5])。各公园降尘中平均的有机结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态和可交换态的 Pb 分别占到 35%、29%、14%、14% 左右。与 Cu 元素相似,各个公园降尘中有机结合态 Pb 的绝对含量和相对比例也较高,主要与受到 Pb 污染的生物碎屑物质、煤、油不完全燃烧产生的有机物有关。铁锰氧化物结合态 Pb 的绝对含量和相对比例高,这主要与汽车尾气排放有关。虽然由于车用无铅汽油标准的实施^[22],在一定程度上降低了四乙基铅排放从而使机动车尾气排放对大气颗粒物中 Pb 的贡献有减弱趋势,但机动车数量的迅猛增加又进一步增强了汽车尾气中 Pb 的总排放量。新增加机动车的排放再加上

原来汽车尾气排放铅的累积,是导致公园降尘 Pb 总量和铁锰氧化物结合态 Pb 比例高的主要原因. 另外与冶金、机械加工、电子电器以及兵器工业等制造业生产过程中排放的氧化铅和铅也是西安市各公园降尘中铁锰氧化物结合态 Pb 含量高的原因. 至于碳酸盐结合态 Pb 和可交换态 Pb 含量较高的原因与公园降尘中碳酸盐结合态 Cu 和可交换态 Cu 含量较高的原因相似. 公园降尘中的 Pb 是以有机结合态(35%)、铁锰氧化物结合态(29%)为主,而以前的研究表明^[8],西安市道路灰尘中 Pb 的化学形态是以残渣态(62%)和铁锰氧化物结合态(33%)为主,这反映了公园降尘中 Pb 的化学形态与街道灰尘的差异.

与其它几个中心城市相比,西安市公园大气降尘中 Pb 总含量约为重庆市^[12]的 37%、广州市^[21]的 1.9 倍、南京市^[20]的 1.4 倍和长春市^[13]的 12.6 倍(图 3),这说明西安市公园降尘中富集了更多的 Pb. 重庆大气降尘中 Pb 的主要形态为交换态 + 碳酸盐态(70%,见图 4)^[12],说明重庆市工业排放的交换态 Pb 对大气降尘中 Pb 的贡献大(由于重庆市是中国酸雨的严重区域之一^[23],工业或机动车排放的氧化铅在酸性大气介质中可以转化为溶解态的铅盐,这是该市大气降尘中 Pb 以交换态为主的重要原因);而西安市公园降尘中 Pb 的可交换态 + 碳酸盐结合为 28%,与铁锰氧化结合态(29%)接近而低于有机结合态(35%),这说明人类生活排放的受 Pb 污染的生物碎屑物质中的有机结合态 Pb、工业与机动车排放的铁锰氧化物结合态 Pb 对公园大气降尘的贡献更大.

2.2 公园降尘中 Zn、Ni、Cd 总量及化学形态分布特征

西安市各公园大气降尘中 Zn 总量介于 187.1—950.8 mg·kg⁻¹之间(图 6),其中文景公园 Zn 含量最大,长乐公园最小,位于东郊的兴庆公园、北郊的文景公园、西郊的儿童公园和丰庆公园明显大于西安市城市灰尘中 Zn 的平均值^[5],且这些公园的大气降尘中主要以残渣态(33%)和铁锰氧化物结合态(42%)为主,而可交换态的 Zn 含量最小(0.5%). 残渣态 Zn 主要是降尘中陷落在铝硅酸晶格里的 Zn,这主要与来自地壳源的扬尘有关. 铁锰氧化物结合态 Zn 主要与机械加工、兵器工业、电子电器等工业排放的 Zn 及氧化物有关.

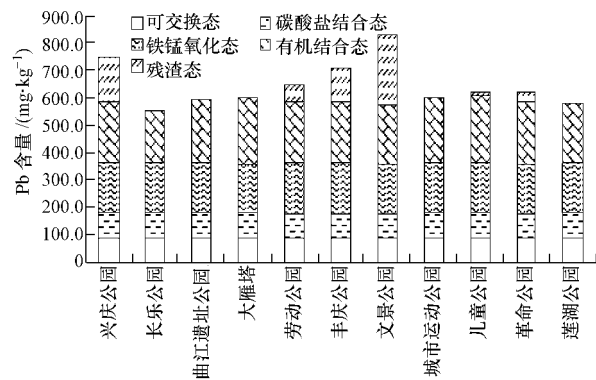


图 5 西安市公园降尘中 Pb 总量及化学形态分布特征

Fig. 5 Total content and chemical species distribution of Pb in the dustfall from the parks of Xi'an City

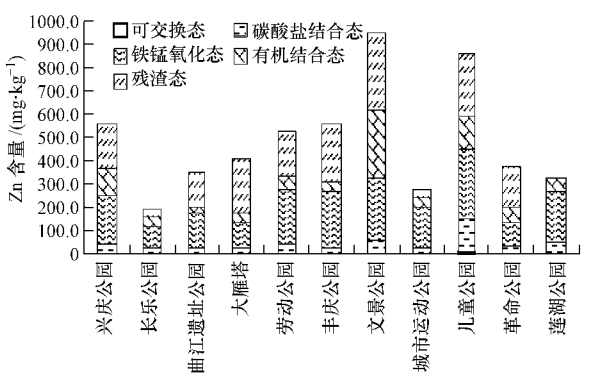


图 6 西安市不同区域降尘中 Zn 总量及化学形态分布特征

Fig. 6 Total content and chemical species distribution of Zn in the dustfall from the parks of Xi'an City

西安市各公园大气降尘中 Zn 的含量分别为广州市的 76%^[21](图 3)、南京市的 55%^[20]和重庆市的 46%^[12],是长春市的 5.6 倍^[13],说明西安市大气降尘中 Zn 的污染程度较低. 重庆市大气降尘中 Zn 的主要化学形态为碳酸盐态 + 可交换态,其占总量的 73%(图 4),而西安市公园大气降尘中 Zn 以铁锰氧化态和残渣态为主(65%),这主要和重庆市的酸雨可能很大程度上提高了大气降尘中 Zn 的可交换态的比例有关,也与它们的工业与能源结构以及大气环境等因素的差异有关.

西安市各公园大气降尘中 Ni 总量介于 19.9—175.9 mg·kg⁻¹之间(图 7),其中北郊的城市运动公园 Ni 含量最大而东郊长安公园含量最小. 和陕西省的黄土母质上的耕作土壤壤土 Ni 平均含量(30.5 mg·kg⁻¹)相比较^[24],除北郊的城市运动公园外,其它公园低于或略高于土壤中 Ni 的平均含量,说明公园大气降尘中 Ni 的污染较轻. 各个公园降尘中 Ni 以残渣态为主(65%),说明公园大气降尘中 Ni 主要

来源于地壳源的扬尘. 虽然 Ni 被认为与煤燃烧的排放有关^[25], 但燃煤过程中高温的环境会使大部分的 Ni 转化为氧化物或盐类, 而目前公园降尘中 Ni 以残渣态为主, 则说明地壳源的扬尘贡献更大.

西安市公园降尘 Ni 以残渣态为主(平均值为 73%) , 而重庆市大气降尘中可交换态 + 碳酸盐态 + 铁锰氧化物结合态 Ni 的比例高达 42% , 残渣态 Ni 约为 35% 左右(图 4) , 这与上述城市工业和能源结构不同所导致的污染源差异有关.

西安市公园大气降尘中 Cd 总量在 692.2—3316.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 文景公园含量最大, 长乐公园最低, 所有公园降尘中 Cd 含量低于西安市城市灰尘的平均值^[5] (5300 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) . 和陕西省壤土 Cd 的平均含量(118 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[19] 相比, 西安市的公园降尘具有富集 Cd 的特点. 西安市公园降尘中 Cd 分别是重庆市、南京市和长春市的 7%、32%、54%(图 3) , 这说明西安市公园降尘中 Cd 的污染较轻.

各公园降尘中 Cd 以残渣态为主(占到降尘中 Cd 总量的 85%) , 说明来自于地壳源的表土扬尘对公园降尘中 Cd 的贡献是主要的. 尽管 Cd 也被认为与燃煤过程排放有关^[26-27], 但与 Ni 的道理相同, 高温过程中排放的 Cd 更可能以氧化物和镉盐为主而不可能是以残渣态为主. 研究表明^[8], 西安市街道灰尘中以有机结合态 Cd(43%) 和残渣态 Cd(33%) 为主, 这说明公园降尘与道路灰尘中的 Cd 在化学形态上的差异. 西安公园降尘中 Cd 的化学形态与成都市相似, 而与重庆市和呼和浩特市有明显不同, 重庆市以交换态 + 碳酸盐结合态为主^[12] (图 4) , 呼和浩特市主要以铁锰氧化物结合态、残渣态和碳酸盐结合态为主^[14]. 上述城市降尘中 Cd 化学形态差异除各区域地球化学背景值的差异外, 与工业与能源结构、大气环境等方面的差异有关.

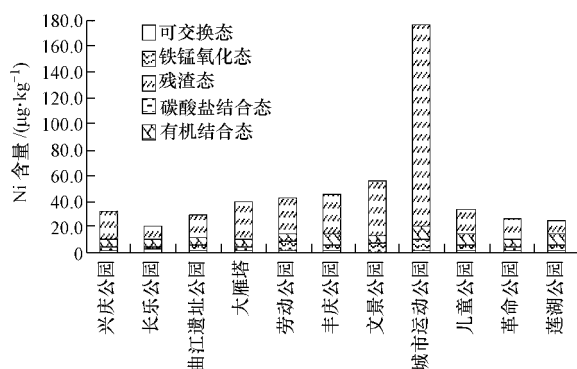


图 7 西安市公园降尘中 Ni 总量及化学形态分布特征

Fig. 7 Total content and chemical species distribution of Ni in the dustfall from the parks of Xi'an City

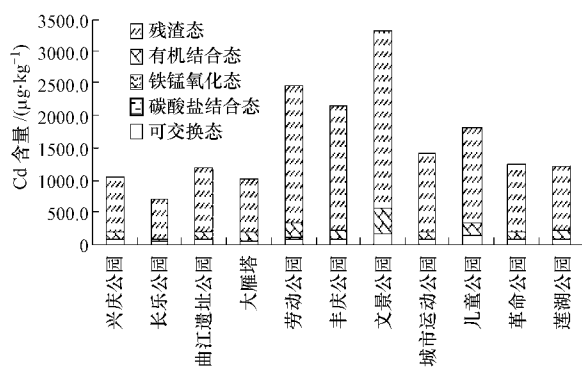


图 8 西安市公园降尘中 Cd 总量及化学形态分布特征

Fig. 8 Total content and chemical species distribution of Cd in the dustfall from the parks of Xi'an City

2.3 西安市公园降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的生物有效性

当重金属生物有效性系数 $K < 0.2$ 时, 重金属元素是稳定存在的; 当 $0.2 < K < 0.8$ 时, 重金属比较稳定但存在潜在风险, 在环境条件改变时可能对人体健康构成威胁^[6]. 西安市各公园降尘中的 Pb 和 Cu 的生物有效性系数在 0.2—0.8 之间, 说明这 2 种元素对人体健康具有潜在的威胁, 而 Zn、Ni、Cd 等重金属元素的生物有效性系数均低于 0.2 (图 9) , 是比较稳定的重金属元素, 生态风险不大. 从空间分布上来看, 各公园降尘中的 Pb、Cu 等重金属生物有效性系数均大于 0.2, 其中长乐公园 > 莲湖公园 > 大雁塔广场 > 城市运动公园. 广州市秋季 PM_{2.5} 中 Cd、Pb、Zn 等重金属元素的生物有效性系数 > 0.8 ^[6], 显著大于西安市各公园降尘中重金属元素的生物有效性系数, 说明前者人为的工业排放污染更严重.

根据雒昆利等的研究^[28], 1995 年西安市大气降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni 的含量仅为 60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 而 2003 年韩永明等研究显示^[5], 西安城市灰尘中 Cu、Pb、Zn 的含量已达到 95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 230.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 402 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 本次研究中西安市公园降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni 平均含量为 561.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 618.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 486.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 47.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明西安市大气降尘中重金属总量呈现不断上升的趋势.

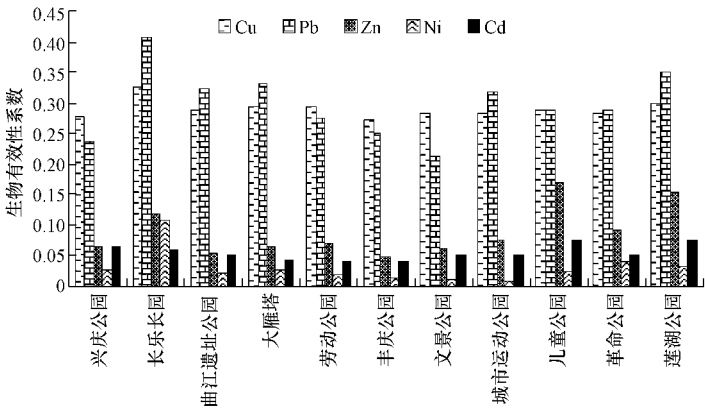


图9 西安市公园降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的生物有效性系数

Fig.9 Biolavability coefficient of Cu , Pb , Zn , Ni , Cd in the dustfall from the parks of Xi'an City

3 结论

西安市各公园降尘 Cu 含量均超过道路灰尘中 Cu 含量的 7 倍以上 ,有机结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态和可交换态 Cu 分别占 Cu 总量的 38%、31%、15% 和 13%; Pb 含量超过道路灰尘平均值的 3 倍以上 ,有机结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态和可交换态 Pb 分别占 Pb 总量的 35%、29%、14% 和 14%; 北郊公园降尘中的 Zn 超过道路灰尘平均值的 2 倍以上 ,Zn 以铁锰氧化物结合态 (42%) 和残渣态 (33%) 为主; 各公园降尘中 Cd 含量均未超过道路灰尘平均值; 除北郊的城市运动公园外 ,其它公园降尘中 Ni 含量均低于或接近陕西省壤土 Ni 含量; 各公园降尘中的 Ni 和 Cd 以残渣态为主 ,分别占总量的 65% 和 85% . 有机结合态 Cu、Pb 主要与人类生活过程产生的有机碎屑物质、煤、石油、天然气不完全燃烧的排放产物有关; 铁锰氧化物结合态和可交换态 Cu、Pb 主要与机械加工、电力、电器与电子工业排放有关; 碳酸盐结合态与扬尘有关. Ni 和 Cd 主要与扬尘有关.

西安市各公园降尘中的 Pb 和 Cu 对人体健康有潜在的威胁 ,而 Zn、Ni、Cd 元素的生态风险很小.

参 考 文 献

[1] Purves D. Contamination of urban garden soils with copper ,boron [J]. Nature ,1966 ,210 ,1077-1078

[2] Lantzy R T ,Maikenzie F T. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1979 ,43 (4) : 511-525

[3] Nriagu J O ,Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air ,water and soils by trace elements [J]. Nature ,1988 ,333(12) : 134-139

[4] Wong C S C ,Li X D ,Zhang G ,et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta ,China [J]. Atmospheric Environment ,2003 ,37: 767-776

[5] Han Y M ,Du P X ,Cao J J ,et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dust s of Xi'an ,Central China [J]. The Science of t he Total Environment ,2006 ,355: 176-186

[6] 冯茜丹 ,党志 ,黄伟林. 广州市秋季 PM_{2.5} 中重金属的污染水平与化学形态分析 [J]. 环境科学 ,2008 ,29(3) : 569-575

[7] 任伟琴 ,梅凡民 ,陈敏. 西安灌区土壤重金属形态特征及生态风险评价 [J]. 环境化学 ,2009 ,28(3) : 451-452

[8] 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) : 34-39

[9] Zhang X Y ,Cao J J ,Li L M ,et al. Characterization of atmospheric aerosol over Xian in the South Margin of the Loess Plateau ,China [J]. Atmospheric Environment ,2002 ,36: 4189-4199

[10] 高连存 ,冯素萍 ,何桂华 ,等. 模拟酸雨条件下降尘中 Cu ,Pb ,Zn ,Cr 各形态的溶出和转化研究 [J]. 环境化学 ,1994 ,13(5) : 448-451

[11] 周琳 ,曾英 ,倪师军. 成都经济生态区大气降尘中镉赋存形态的研究 [J]. 上海环境研究 ,2006 ,25(4) : 144-146

[12] 姜伟. 重庆主城降尘中六种金属及其化学形态研究 [D]. 西南大学硕士学位论文 ,2008: 20-24

[13] 赵兴敏 ,赵蓝坡 ,花修艺. 长春市大气降尘中重金属的分布特征和来源分析 [J]. 城市环境与城市生态 ,2009 ,22(4) : 30-32

[14] 赵锁志 ,王沛东 ,包凤琴 ,等. 呼和浩特市大气降尘中镉赋存形态分析 [J]. 岩矿测试 ,2009 ,28(4) : 329-332

[15] Tessier A ,Campbell P G C ,Bission M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analysis

Chemistry, 1979, 51(7): 844-851

- [16] 郭水良, 黄朝表. 金华市郊杂草对土壤重金属元素的吸收与富集作用(I)——6 种重金属元素在杂草和土壤中的含量分析 [J]. 上海交通大学学报: 农业科学版 2002, 20(1): 23-29
- [17] 陈怀满. 环境土壤学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 236-237
- [18] 卢瑛, 龚子同. 南京城市土壤中重金属的化学形态分布 [J]. 环境化学, 2003, 22(2): 131-136
- [19] 文启忠. 黄土地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 115-118
- [20] 倪刘建, 张甘霖, 阮心玲, 等. 南京市不同功能区大气降尘的沉降通量及污染特征 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 2-6
- [21] 高瑞英, 郭璇华. 应用 ICP-MSS 测定大气降尘中有毒重金属的化学形态 [J]. 广东化工, 2005, 32(5): 4-7
- [22] 国家技术监督局, 中华人民共和国国家标准. 车用无铅汽油标准 GB 17930—1999 [S]. 北京: 中国标准出版社 2000
- [23] 黄进. 重庆市主要农地土壤镉铅区域分布、环境容量及对酸雨的响应 [D]. 西南农业大学博士学位论文, 2002, I-II
- [24] 夏增禄, 李森照, 李廷芳, 等. 土壤元素背景值及其研究方法 [M]. 北京: 气象出版社, 1987, 320-321
- [25] 陆晓华, 曾汉才, 欧阳中华. 燃煤电厂排放细微灰粒中痕量元素的分布与富集规律 [J]. 环境化学, 1995, 14(6): 489-493
- [26] Steinnes E, Allen R O. Petersen H M, et al. Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 20(5): 255-206
- [27] Ratha D S, Sahu B K. Source and distribution of metals in urban soil of Bombay, India, using multivariate statistic-cal techniques [J]. Environmental Geology, 1993, 22: 276-285
- [28] 雒昆利, 苏文质, 杨建业, 等. 西安市区降尘的元素特征 [J]. 西安矿业学院学报, 1996, 16(1): 41-44

CHEMICAL SPECIES AND BIOAVAILABILITY OF Cu, Pb, Zn, Ni AND Cd OF DUSTFALL FROM XI'AN PARKS IN CHINA

MEI Fanmin¹ XU Chaoyou¹ ZHOU Liang^{1, 2}

(1. School of Environment and Chemistry, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, 710048, China;

2. Institute of Xi'an Environmental Protection Research, Xi'an, 710002, China)

ABSTRACT

Chemical speciation of Cu, Pb, Zn, Ni and Cd in dustfall samples from 11 parks in Xi'an City was extracted by using the Tessier's method and analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). The study shows that the concentrations of Cu and Pb in the dustfall samples exceed their respective averages of Cu and Pb in the urban dusts by 7 and 3 times, while the contents of Cd are of the same orders of the average of the road dusts. Concentrations of Zn in the samples collected in the northern parks are two times larger than those collected in the southern and eastern parks. The latter is the almost same order as averaged concentration of Zn in the urban dusts. Concentrations of Ni in the dustfall samples from these parks are very low and lower than or close to those in Lou Soil in Shaan'xi province. The average proportion of Cu bound to organic matter, bound to Fe-Mn oxides, bound to carbonates and exchangeable form is 38%, 31%, 15% and 13% respectively while the average value of Pb bound to organic matter, bound to Fe-Mn oxides, bound to carbonates and the exchangeable one is 35%, 29%, 14% and 14% respectively. Cu and Pb bound to organic matter could be attributed to biological wastes and production of incomplete combustion of fossil fuel, while the elements bound to Fe-Mn oxides and exchangeable ones could be considered as emissions of manufacturing industries and elements bound to carbonates are likely from aeolian dusts. Ni and Cd bound to residual speciation contribute to 65% and 85% of their total amounts respectively. The bioavailability estimated from chemical species of Cu, Pb, Zn, Ni and Cd in the dustfall samples collected in the parks indicate that only Cu and Pb can potentially threaten human health.

Keywords: dustfall, chemical speciation, heavy metals, bioavailability, pollutant sources.