

文章编号: 1000-4734(2013)01-0001-09

TCLP 法评价泉州市大气降尘重金属的生态环境风险

胡恭任^{1,2}, 于瑞莲¹, 林燕萍¹, 戚红璐¹

(1. 华侨大学 环境科学与工程系, 福建 厦门 361021;

2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 对泉州市不同功能区大气降尘中的重金属 (Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As、Fe、Mn、Co、Ni、V) 含量进行了分析测定, 采用由美国环保署 (USEPA) 提出并被广泛推荐采用的 TCLP 法对泉州市不同功能区大气降尘中的重金属元素 (Cu、Zn、Pb、Cd、Cr) 的生态环境风险进行评价。以 TCLP 法提取的泉州市大气降尘重金属 Cu、Cd、Zn、Pb、Cr、As、Fe、Mn、Co、Ni 和 V 含量分别在 2.592~63.20、0.084~2.978、9.276~3141、0.147~345.0、0.628~9.696、0.019~5.152、5.037~248.9、55.00~1261、0.040~63.56、0.735~37.43 和 0.020~24.07 mg/kg 之间。根据 TCLP 法测定项目的法定阈值, 泉州市大气降尘不同程度地受到 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 的污染, 其中以 Pb、Zn 污染最为严重, 其次为 Cu、Cd、Cr。相关性分析结果显示, Fe、Mn、Ni、Cr、V 的 TCLP 法提取量受样品 pH 值的显著影响; Pb、Cd、Mn、Co、Ni、As 提取量除了受金属本身的总量影响外, 还受到其它元素总量和 TCLP 提取量的影响。主成分分析结果表明, 交通尾气尘、燃油尘、装饰材料尘、地面土壤尘、工业粉尘、建筑尘和燃煤烟尘等是泉州市大气降尘的主要来源, 占总贡献率的 86.01%。

关键词: 大气降尘; 泉州市不同功能区; 生态环境风险评价; TCLP 法

中图分类号: S153; X142 **文献标识码:** A

作者简介: 胡恭任, 教授, 主要从事环境地球化学方面的研究. E-mail: grhu@hqu.edu.cn

有关大气降尘中重金属的生态风险, 目前还没有统一的评价方法, 研究者使用较多的是富集因子法、地累积指数法和潜在生态风险评价法^[1-3], 以上方法均以重金属总量水平来评价其污染程度。但是, 越来越多的研究指出, 仅以重金属总量水平并不能准确评估重金属的潜在环境风险和人类健康风险^[4-5]。

毒性特征溶出程序 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 简称为 TCLP), 由美国环保署 (USEPA) 于 1986 年提出, 主要用来测定特定试验条件下固体废物的某些危害组分 (包括重金属和有机污染物等) 的毒性特征^[6]。该程序从原理上模拟了固体废物采用填埋处置条件下向地下水中渗滤有毒组分的过程, 但并未完全包含污染物组分通过非地下水污染的途径。

TCLP 已被美国 EPA 和各州广泛用来测定废

物毒性特征, 是目前美国法定并通用的固废中重金属污染评价方法^[7-8]。国内外已有学者用 TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险^[9-11], 但用 TCLP 法开展大气降尘中重金属生态风险评价的研究还鲜见报道。本文尝试用 TCLP 法对泉州城市不同功能区大气降尘中重金属的生态环境风险进行评价, 为快速评估城市大气降尘中重金属的生态环境风险提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 样品采集及预处理

在详细调查泉州市工业、交通、农业、居住、商业等分布状况后, 对居民区 (J27、J30、J52、J53), 商业区 (J11、J12、J14), 工业区 (J17、J18、J22、J231、J232、J233、J40、J41、J42), 农业区 (J19、J39), 交通区 (J2、J3-1、J6、J29) 进行了大气降尘布点采样。于 2007 年冬季, 在天气保持晴朗干燥至少三天后, 选择晴朗无风的天气, 用塑料小刷子在不同功能区采样点的一定范围内收集如电线杆、树木 (树叶)、建筑、输

收稿日期: 2012-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 21177043;

40673061); 泉州市科技计划项目 (资助号: 2012Z86); 环境地

球化学国家重点实验室开放基金项目 (资助号: SKLEG7021)

送管道等 1 m 以上部位的降尘样品,采集量大于 200 mg。除去大的砂石或植物残渣等杂质,在 35 °C 条件下烘干过 120 目的尼龙网筛,过筛后的样品用密实塑料袋保存用以分析。

1.2 样品分析及数据处理方法

TCLP 法是根据土壤酸碱度和缓冲能力的不同而制定出的两种不同 pH 的缓冲溶液作为提取液,当大气降尘样品 pH < 5 时,加入试剂 1 [吸取 5.7 mL 冰乙酸(含量不少于 99.5%)于 1 容量瓶中,再加入 64.3 mL 1 mol/L NaOH 溶液,用去离子水稀释至标线,保证其 pH 值在 4.93±0.05]; 当大气降尘样品 pH > 5 时,加入试剂 2 [吸取 5.7 mL 冰乙酸(含量不少于 99.5%)于 1 L 容量瓶中,用去离子水稀释至标线,保证试剂的 pH 值在 2.88±0.05], 试剂 1、2 的 pH 值用 1 mol/L HNO₃ 溶液和 1 mol/L NaOH 溶液来调节。准确称取 1.0000 g 降尘样品(准确到 0.0001 g)于离心管中,加入 20 mL TCLP 试剂,即固液比为 1:20,以 30 r/min 的转速在常温下振荡 18 h,离心,过滤,用 1 mol/L HNO₃ 溶液调节滤液 pH < 2,冰箱中 4 °C 保存,待测^[4]。因本文所有大气降尘样品的 pH > 5,因此,全部样品用试剂 2 进行提取。用岛津 7510 型 ICP-AES 测定 TCLP 提取液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、V、As 含量。

大气降尘重金属总量分析采用 HCl+HNO₃+HF+H₂O₂ 微波消解,提取液由中国科学院广州地球化学研究所用美国 PE 公司的 ELAN6000 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。每批样品处理时,均做一个试剂空白,并随机抽取一个样品作三次平行实验,各重金属元素的相对标准偏差(RSD)均小于 10%。以土壤标准样(ESS-3,中国环境监测总站)做全程质量监控,以保证样品分析的准确性,所测元素的 RSD ≤ 10%。

大气降尘样品的其他理化性质按常规方法测定^[12]。文中数据统计用 SPSS 软件处理,采用 Duncan 法进行显著性检验。

2 结果与讨论

2.1 大气降尘样品理化性质分析

各功能区大气降尘样品的理化性质及相互差异见表 1。交通区大部分降尘样品呈碱性,跟其它功能区相比,总碳(TC)含量最高,可能与交通区降尘来源有关。工业区中除了 J18 和 J42 外,大部分样品呈酸性;J42 样品呈碱性,TC 含量很低,可能与其采自于火电厂静电除尘产物有关。居民区降尘样品 CaCO₃ 含量普遍偏低,pH 偏酸性。从各功能区的平均水平进行比较,各功能区降尘样品的理化性质无显著性差异。

表 1 大气降尘基本理化性质

Table 1. Basic properties of dustfall samples

理化参数	功能区	样本数	最小值	最大值	均值±标准差	显著性
pH	交通区	4	5.4	9.5	7.87±1.741a	0.003
	商业区	3	7.8	8.3	8.04±0.264a	0.000
	居民区	4	5.6	7.9	6.49±1.005a	0.001
	工业区	9	5.4	10.9	7.26±1.962a	0.000
	农业区	2	5.5	8.1	6.79±1.853a	0.121
	总数	22	5.4	10.9	7.30±1.582	0.696
	CaCO ₃ (w _B /%)	交通区	4	4.13	8.18	5.91±1.957a
商业区		3	6.03	8.55	7.13±1.290a	0.011
居民区		4	2.08	11.8	5.60±4.305a	0.080
工业区		9	4.23	8.31	6.81±1.303a	0.000
农业区		2	3.19	8.36	5.78±3.656a	0.268
总数		22	2.08	11.8	6.37±2.234	0.859
TC (g/kg)	交通区	4	52.49	641.2	205.9±290.3a	0.151
	商业区	3	62.44	93.42	78.48±15.52a	0.024
	居民区	4	39.65	92.88	61.18±22.60a	0.007
	工业区	9	6.570	520.3	128.7±170.2a	0.016
	农业区	2	25.43	28.75	27.09±2.348a	0.045
	总数	22	6.570	641.2	114.4±162.2	0.685

注:数据后标注不同字母表示不同功能区之间存在显著差异(P<0.05)

2.2 不同功能区降尘中重金属元素总量

不同功能区大气降尘样品中重金属的含量如表2, 其中 Cu 和 Cr 存在显著性差异 ($P < 0.05$), 这两元素交通区含量最高, 这与交通区机动车尾尘的排放有关; Zn、Cd、Ni 和 V 在工业区含量最高, 这主要是因为工业区内企业分布密集, 工厂废气及粉尘的排放增加了大气降尘中 Zn、Cd、Ni 等元素的含量。Pb 在居民区和交通区含量较高, 说明居民区也受到交通尾气尘的影响或 Pb 污染受人类生活活动影响较大; Fe 和 Mn 在农业区含量最高, 本区降尘主要来自于土壤扬尘。除 Zn 外的其余元素在农业区含量最低, 主要是因为农业区周围工业、交通活动相对较少。

2.3 TCLP 法提取的重金属元素含量及其提取率

TCLP 法提取的大气降尘重金属元素含量如表3。同一功能区不同元素的提取量存在明显差异, 其中 Zn、Mn、Fe 的提取量较高, 其次是 Pb 和 Cu, 而 Cr、As 和 Cd 提取量相对较小; 不同功能区同种元素的提取量也各不相同, 但相互间并无显著性差异。TCLP 法提取的大气降尘中 Cu、Cd、Zn、Pb、Cr、As、Fe、Mn、Co、Ni 和 V 的含量分别在 2.592~63.20、0.084~2.978、9.276~3141、0.147~345.0、0.628~9.696、0.019~5.152、5.037~248.9、55.00~1261、0.040~63.56、0.735~37.43 和 0.020~24.07 mg/kg 之间。其中, Zn、Cd、Cr、Ni 和 V 在工业区降尘中提取量最高, Pb 在居民区降尘中的提取量最高, Fe 在农业区降尘中的提取量最高, Cu 和 Co 在商业区降尘中的提取量最高, 而 Mn 则在交通区降尘中的提取量最高。

从总平均值来看, TCLP 法提取的泉州城市大气降尘中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的含量水平远远超过美国法定标准限值, 污染较为严重。其中, 交通区、商业区、居民区和工业区降尘样品中的 Cu、Zn、Pb 和 Cd 提取量均超过法定限值, 对环境存在浸出毒性风险; 而农业区降尘样品中只有 Zn 超过其法定限值。

大气降尘中各元素的 TCLP 法提取量占总量的百分比如表4。Zn、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、As、Cr、V 和 Fe 的 TCLP 提取量占总量的比例分别在 3.98%~93.57%、3.89%~84.21%、0.38%~52.75%、2.24%~51.85%、0.37%~72.16%、1.46%~28.66%、0.10%~41.42%、0.30%~29.02%、0.64%~16.21%、0.05%~

18.35%和 0.02%~0.84% 之间, 平均值分别为 45.68%、38.94%、25.64%、25.16%、20.07%、12.10%、8.68%、8.16%、3.25%、2.48% 和 0.35%。

不同功能区大气降尘中各重金属元素的 TCLP 提取率呈现不同的规律, Zn、Cd、Fe、Co 和 V 在商业区提取率最大, Pb 和 Mn 在居民区提取率最大, 农业区中 Cu、Cr、As 和 Ni 提取率最大。TCLP 法提取率越高, 说明该元素在环境中的可移动性越强, 对周围环境 (尤其是地下水环境) 的生态风险就越大。

2.4 TCLP 提取的重金属含量与降尘样品理化性质的相关性

重金属元素的 TCLP 提取量一方面受样品中重金属元素总量的影响, 另一方面还受到样品理化性质的影响。本文对降尘中重金属元素总量、TCLP 提取量及样品理化性质之间的相关性进行了分析 (表5)。

由表5可知, 大多数元素的 TCLP 提取量与样品 pH 值之间呈现负相关关系, 尤其是 Fe、Mn、Ni 的 TCLP 提取量与样品 pH 值间呈显著负相关; 而 Cr、V 的 TCLP 提取量与样品 pH 值之间呈显著正相关, 说明 TCLP 提取的 Cr 和 V 主要以阴离子形式存在, 而其他元素主要以阳离子形式存在。TCLP 法提取的 Mn 量与样品中 TC 相关性显著, 说明样品中总炭的含量影响 Mn 的提取, 这可能与样品中 Mn 的存在形态有关。其它元素的总量、提取量与样品理化性质间的相关性不明显。

TCLP 法提取的 Fe 与 Cu、Cd、Ni、Mn、As 与 Cd、Fe、Ni, 以及 Cd 与 Co 之间两两相关, 表明大气降尘中这些元素的人为源存在相互关系, 对彼此的 TCLP 提取量产生影响。TCLP 法提取的 As、Pb、Ni、Mn、Fe 与总 Ni, Ni、Pb, As 与总 V, Co, Cd 与总 Co, As 与总 Zn, Ni 与总 Pb, Mn 与总 Cu 相关性显著; 且 Pb、Cd、Mn、Co、Ni、As 的 TCLP 提取量均与其总量显著相关。相关性分析结果反映了大气降尘中 Pb、Cd、Mn、Co、Ni、As 的 TCLP 法提取量除了受其本身的总量影响外, 还受到其它元素总量以及重金属本身的活性的影响。

2.5 重金属元素主成分分析

由表5可知, 总 V 与总 Fe、总 Mn、总 Pb、总 Ni, 总 Fe 与总 Mn、总 As, 总 Ni 与总 Mn、总 Pb, 总 Zn 与总 Cd, 总 Cu 与总 Cr 之间显著相关, 说明大气降尘中 V、Fe、Mn、Pb、Ni, Cd 与 Zn, Cu 与

表 2 泉州市不同功能区大气降尘中重金属总量(mg/kg)
Table 2. Total contents of heavy metals in dustfall from different functional areas of Quanzhou City

元素	功能区	样本数	极小值	极大值	均值±标准差	显著性
Cu	交通区	4	69.90	389.7	186.4±142.2a	0.079
	商业区	3	118.2	186.3	155.9±34.64a	0.016
	居民区	4	73.60	204.9	113.1±62.18ab	0.036
	工业区	9	32.20	157.1	96.69±41.57ab	0.000
	农业区	2	15.50	30.80	23.14±10.76b	0.202
	总数	22	15.50	389.7	117.4±79.83	0.049
Zn	交通区	4	265.0	2797	1209±1113a	0.118
	商业区	3	484.0	648.0	569.0±82.16a	0.007
	居民区	4	295.0	832.0	609.9±229.5a	0.013
	工业区	9	213.0	4068	2014±1657a	0.007
	农业区	2	101.0	307.0	204.0±145.1a	0.297
	总数	22	101.0	4068	1251±1316	0.191
Pb	交通区	4	118.5	553.1	304.1±189.1a	0.049
	商业区	3	161.0	250.8	192.8±50.31a	0.022
	居民区	4	290.2	573.6	387.5±132.1a	0.010
	工业区	9	89.80	833.0	242.9±227.9a	0.013
	农业区	2	40.90	127.1	83.99±60.97a	0.302
	总数	22	40.90	833.0	259.0±187.0	0.389
Cd	交通区	4	1.040	2.080	1.753±0.486a	0.006
	商业区	3	1.429	4.522	2.560±1.706a	0.122
	居民区	4	1.512	3.820	2.756±0.953a	0.010
	工业区	9	0.672	6.790	3.373±2.062a	0.001
	农业区	2	1.118	2.222	1.670±0.781a	0.203
	总数	22	0.672	6.790	2.701±1.599	0.457
Cr	交通区	4	71.80	286.7	182.5±108.4a	0.043
	商业区	3	105.1	162.0	142.1±32.10ab	0.017
	居民区	4	54.00	149.9	83.58±44.61abc	0.033
	工业区	9	25.30	178.6	76.58±47.31bc	0.001
	农业区	2	10.20	37.00	23.59±19.01c	0.330
	总数	22	10.20	286.7	101.2±72.94	0.030
As	交通区	4	3.470	18.66	12.51±6.556a	0.032
	商业区	3	13.67	33.40	26.82±11.39a	0.055
	居民区	4	3.120	16.54	7.217±6.369a	0.108
	工业区	9	3.960	43.50	22.11±11.83a	0.001
	农业区	2	2.240	38.82	20.53±25.87a	0.463
	总数	22	2.240	43.50	18.16±12.50	0.172
Fe	交通区	4	24205	46993	35626±11892a	0.009
	商业区	3	20854	29565	25805±4476a	0.010
	居民区	4	22155	42318	31329±9068a	0.006
	工业区	9	28026	57643	41624±11204a	0.000
	农业区	2	19695	59878	39787±28414a	0.298
	总数	22	19695	59878	36338±12408	0.348
Mn	交通区	4	897.0	47501	12721±23187a	0.353
	商业区	3	960.0	1124	1021±90.03a	0.003
	居民区	4	631.0	49906	18341±23326a	0.214
	工业区	9	484.0	46300	13146±16552a	0.044
	农业区	2	905.0	30186	15545±20705a	0.481
	总数	22	484.0	49906	12578±17484	0.108
Co	交通区	4	13.43	147.0	49.40±65.23a	0.805
	商业区	3	11.04	120.5	49.44±61.60a	0.299
	居民区	4	8.020	29.59	14.73±10.05a	0.061
	工业区	9	8.060	27.49	16.29±7.330a	0.000
	农业区	2	6.410	9.020	7.716±1.847a	0.107
	总数	22	6.410	147.0	25.77±35.83	0.354
Ni	交通区	4	48.47	169.7	92.65±53.03a	0.040
	商业区	3	62.25	84.15	74.95±11.36a	0.008
	居民区	4	22.29	149.1	71.82±54.51a	0.078
	工业区	9	44.81	318.6	117.9±102.4a	0.009
	农业区	2	3.680	44.51	24.10±28.87a	0.447
	总数	22	3.680	318.6	90.54±75.63	0.581
V	交通区	4	51.30	94.80	66.25±19.42a	0.006
	商业区	3	55.40	64.00	58.88±4.528a	0.002
	居民区	4	64.60	157.2	94.69±42.55a	0.021
	工业区	9	39.10	252.0	112.6±80.06a	0.003
	农业区	2	47.10	106.3	76.70±41.86a	0.234
	总数	22	39.10	252.0	90.32±57.66	0.586

注：数据后标注不同字母表示不同功能区之间存在显著差异($P<0.05$)。

表 3 TCLP 法提取的大气降尘中重金属元素含量(mg/kg)
Table 3. Contents of heavy metals in dustfall extracted by TCLP method

元素	功能区	N	极小值	极大值	均值±标准差	显著性	标准限值
Cu	交通区	4	7.410	49.71	20.03±20.01a	0.139	15
	商业区	3	15.29	81.27	38.22±37.31a	0.218	
	居民区	4	2.590	63.20	31.67±25.51a	0.089	
	工业区	9	9.150	39.93	23.11±12.15a	0.000	
	农业区	2	5.220	11.13	8.175±4.179a	0.221	
	总数	22	2.590	81.27	24.81±20.16	0.523	
Zn	交通区	4	129.5	720.5	441.0±263.7a	0.044	25
	商业区	3	353.6	530.7	416.6±98.99a	0.018	
	居民区	4	147.6	643.8	325.1±221.7a	0.061	
	工业区	9	9.300	3141	563.5±976.0a	0.121	
	农业区	2	47.50	71.80	59.67±17.19a	0.128	
	总数	22	9.300	3141	432.0±635.3	0.903	
Pb	交通区	4	4.554	43.16	15.09±18.74a	0.206	5
	商业区	3	6.104	15.91	12.61±5.636a	0.061	
	居民区	4	7.991	114.6	51.72±46.09a	0.111	
	工业区	9	0.147	345.0	47.60±111.9a	0.238	
	农业区	2	1.603	2.196	1.900±0.419a	0.099	
	总数	22	0.147	345.0	33.51±74.13	0.869	
Cd	交通区	4	0.144	1.722	0.734±0.695a	0.125	0.5
	商业区	3	0.697	2.978	1.699±1.166a	0.128	
	居民区	4	0.314	1.260	0.870±0.448a	0.030	
	工业区	9	0.084	2.472	1.185±0.987a	0.007	
	农业区	2	0.108	0.296	0.202±0.133a	0.277	
	总数	22	0.084	2.978	1.027±0.872	0.370	
Cr	交通区	4	1.389	3.006	2.096±0.685a	0.009	5
	商业区	3	1.816	3.956	2.857±1.071a	0.044	
	居民区	4	0.628	2.207	1.602±0.689a	0.019	
	工业区	9	1.005	9.696	2.633±2.716a	0.020	
	农业区	2	0.715	0.781	0.748±0.047a	0.028	
	总数	22	0.628	9.696	2.207±1.862	0.685	
As	交通区	4	0.196	1.801	0.891±0.683a	0.080	5
	商业区	3	0.667	1.556	1.234±0.492a	0.049	
	居民区	4	0.019	2.377	0.749±1.096a	0.265	
	工业区	9	0.084	5.152	1.437±1.598a	0.027	
	农业区	2	0.650	2.112	1.381±1.034a	0.310	
	总数	22	0.019	5.152	1.178±1.170	0.888	
Fe	交通区	4	37.08	208.9	115.4±81.94a	0.067	—
	商业区	3	102.9	248.9	162.0±76.87a	0.068	
	居民区	4	29.39	180.4	102.4±62.94a	0.047	
	工业区	9	5.037	242.8	106.5±86.71a	0.006	
	农业区	2	25.99	183.3	104.6±111.2a	0.410	
	总数	22	5.037	248.9	114.8±77.00	0.876	
Mn	交通区	4	173.3	1261	487.8±518.5a	0.156	—
	商业区	3	219.1	335.6	261.2±64.6a	0.020	
	居民区	4	182.8	421.0	332.3±106.2a	0.008	
	工业区	9	55.00	466.6	267.1±174.9a	0.002	
	农业区	2	228.2	295.6	261.9±47.66a	0.081	
	总数	22	55.00	1261	317.8±244.1	0.666	
Co	交通区	4	2.415	49.71	14.96±23.18a	0.287	—
	商业区	3	2.049	63.56	23.71±34.56a	0.357	
	居民区	4	2.140	9.261	4.570±3.341a	0.072	
	工业区	9	0.040	8.692	3.705±3.400a	0.011	
	农业区	2	1.213	2.006	1.610±0.561a	0.154	
	总数	22	0.040	63.56	8.446±15.96	0.323	
Ni	交通区	4	2.234	14.62	6.675±5.723a	0.102	—
	商业区	3	6.312	15.53	9.562±5.176a	0.085	
	居民区	4	1.551	14.54	7.027±5.433a	0.081	
	工业区	9	0.735	37.43	14.64±14.04a	0.014	
	农业区	2	0.758	1.879	1.319±0.793a	0.256	
	总数	22	0.735	37.43	9.903±10.33	0.439	
V	交通区	4	0.594	2.254	1.040±0.810a	0.083	—
	商业区	3	2.006	3.245	2.824±0.709a	0.020	
	居民区	4	0.039	1.588	1.083±0.714a	0.056	
	工业区	9	0.020	24.07	3.746±7.672a	0.181	
	农业区	2	0.022	0.211	0.117±0.134a	0.434	
	总数	22	0.020	24.07	2.314±4.961	0.826	

注: 数据后标注不同字母表示不同功能区之间存在显著差异($P<0.05$).

表 4 TCLP 法提取大气降尘中重金属元素的提取率(%)

Table 4. Extraction rate of heavy metals from dustfall extracted by TCLP method.

样号	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	As	Fe	Mn	Co	Ni	V
J2	8.17	49.27	1.34	37.22	0.64	1.26	0.14	14.37	15.05	3.72	1.07
J3-1	44.66	52.82	7.80	84.21	2.78	27.79	0.65	34.16	33.82	18.73	4.39
交通区 J6	10.60	48.87	5.98	36.73	1.94	4.88	0.13	16.42	17.47	4.61	1.13
J29	2.24	25.76	2.69	6.92	0.82	9.65	0.44	2.65	31.38	4.17	0.63
均值	16.42	44.18	4.45	41.27	1.55	10.90	0.34	16.90	24.43	7.81	1.81
J11	43.62	81.90	9.83	82.19	2.44	4.88	0.84	34.33	32.82	18.46	5.03
商业区 J12	15.31	61.50	3.66	48.78	1.14	4.43	0.38	23.84	18.56	10.99	3.62
J14	9.36	75.52	6.34	65.86	2.66	4.66	0.64	19.49	52.75	8.04	5.67
均值	22.76	72.97	6.61	65.61	2.08	4.66	0.62	25.89	34.71	12.50	4.77
J27	30.84	42.51	9.57	18.35	1.47	3.39	0.20	0.37	31.30	4.12	1.01
居民区 J30	23.48	77.40	10.13	42.48	3.04	14.37	0.44	42.87	27.56	26.33	1.69
J52	49.91	70.44	38.61	79.76	3.11	0.61	0.81	66.75	50.61	28.66	2.31
J53	3.52	24.41	2.05	11.52	0.92	12.58	0.08	1.78	17.72	2.38	0.05
均值	26.94	53.69	15.09	38.03	2.14	7.74	0.38	27.94	31.80	15.37	1.27
J17	12.56	93.57	6.79	34.58	1.07	1.18	0.19	20.83	23.70	24.16	0.05
J18	8.24	11.35	1.16	3.89	1.69	6.63	0.05	6.72	0.38	3.21	1.64
J22	25.91	72.46	13.52	23.94	1.07	15.34	0.72	1.73	34.32	20.82	0.90
工业区 J231	51.85	8.78	41.42	59.96	3.03	10.41	0.33	0.83	22.18	11.75	0.63
J232	32.81	3.98	11.05	34.98	8.51	8.56	0.43	72.16	50.16	28.04	2.77
J233	28.83	8.97	8.64	71.32	2.49	5.68	0.46	42.61	33.18	6.14	1.26
J40	43.52	61.23	2.57	46.19	3.97	6.31	0.17	1.23	19.11	11.26	1.21
J41	24.93	43.55	2.12	23.89	3.28	2.04	0.07	0.65	9.10	4.29	0.94
J42	13.43	4.36	0.10	12.50	16.21	0.30	0.02	11.48	1.65	1.46	18.35
均值	26.90	34.25	9.71	34.58	4.59	6.27	0.27	17.58	21.53	12.35	3.08
农业区 J19	33.61	70.83	3.92	4.86	7.04	29.02	0.13	25.22	18.92	20.58	0.05
J39	36.20	15.50	1.73	26.48	2.11	5.44	0.31	0.98	22.23	4.22	0.20
总均值	25.16	45.68	8.68	38.94	3.25	8.16	0.35	20.07	25.64	12.10	2.48

Cr具有同源关系。主成分分析的结果基本与相关分析的结果一致(表6)。

第1主成分是总Pb、总Mn、总V和总Ni的组合,显著性差异检验中显示这几个元素在各个功能区的分布无差异,表明了它们在各个功能区的来源相似。Harrison^[13], Trang^[14]等人研究指出:来源于交通活动的重金属主要有Pb、V、Mn和Ni, Pb通常是作为交通污染源的标识元素, Mn又是汽油的添加剂, 该组合元素主要来源于交通尾气尘。TC在主成分2中有很高的载荷(0.975)。在交通区的含量最高, 加之部分降尘采自汽油尘或柴油尘, 因此TC来源于汽油尘或柴油尘。

Cu和Cr在成分3有很高的因子载荷, 而且两者极显著相关。二者在各个功能区的含量差异很大。Cu是煤、油、垃圾共有元素, 其含量与样品中的有机质含量关系密切, 由此推测, Cu有一部分是来源于燃油尘。颜料、油漆等都会有Cr化合物的排出, Cr在商业区含量较高, 商业区的采

样点周围有装饰材料店、家具店、厨具店等, 综合分析, Cr可能来源于装饰材料粉尘。Cu和Cr在农业区的含量最低, 低于福建省海岸带土壤背景值^[15], 说明来自农业的污染较小, 有可能来自于土壤源。

成分4包括Cd和Zn。Zn-Cd组合常用作工业来源的标识因子^[16]。Zn, Cd在工业区内的含量最高, 工业区采样点多在炼油厂厂区、电厂厂区楼顶, 本文认为该组元素主要来源于工业活动排放的烟尘。成分5中, pH、CaCO₃和Co有高的载荷。石灰石是制造水泥、石灰的主要原料, 各种道路工程改建、住宅工程建设过程中会产生大量的粉尘, 影响着泉州市的空气质量。根据中国农业科学院数字土壤实验室绘制的全国土壤碳酸钙分布图显示^[17], 泉州地区土壤碳酸钙含量小于1%, 远小于本实验的分析结果。综上分析, 可断定Co来源于各种建设工程产生的建筑粉尘。成分6是As和Fe的组合。As是燃煤的指示

表 5 降尘中重金属总量、TCLP 法提取量及降尘理化性质间的相关性
Table 5. Correlation matrix among total contents, TCLP-extraction concentrations of heavy metals and physico-chemical properties of dustfall

	pH	CaCO ₃	TC	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	As	Fe	Mn	Co	Ni	V	总Cu	总Zn	总Pb	总Cd	总Cr	总As	总Fe	总Mn	总Co	总Ni	总V
pH	1																								
CaCO ₃	0.437*	1																							
TC	-0.339	-0.045	1																						
Cu	-0.234	-0.346	-0.227	1																					
Zn	-0.113	0.000	0.062	0.045	1																				
Pb	-0.259	-0.059	-0.169	0.314	-0.093	1																			
Cd	-0.234	0.108	-0.205	0.448*	0.249	0.354	1																		
Cr	0.469*	0.004	-0.165	0.183	-0.143	-0.023	0.034	1																	
As	-0.379	-0.152	0.031	0.061	-0.123	0.127	0.498*	-0.123	1																
Fe	-0.628**	-0.423*	0.103	0.565**	-0.056	0.264	0.460*	-0.038	0.533*	1	0.														
Mn	-0.566**	-0.220	0.576**	0.032	0.007	0.092	0.027	-0.126	0.344	0.602**	1														
Co	0.100	0.153	-0.080	0.201	0.005	0.033	0.604**	0.117	0.100	0.223	-0.021	1													
Ni	-0.468*	-0.120	-0.145	0.509*	0.101	0.656**	0.526*	0.016	0.250	0.611**	0.283	0.098	1												
V	0.504*	0.074	-0.183	-0.038	-0.180	-0.066	-0.094	0.954**	-0.121	-0.197	-0.230	0.006	-0.124	1											
总Cu	-0.142	-0.360	0.421	0.224	0.317	-0.106	0.090	0.085	0.063	0.319	0.634**	0.151	0.052	-0.095	1										
总Zn	-0.147	-0.008	0.099	0.094	0.416	0.048	0.407	-0.071	0.524*	0.192	0.305	-0.059	0.294	-0.151	0.402	1									
总Pb	-0.136	-0.129	-0.228	0.414	-0.022	0.773**	0.357	-0.011	0.078	0.152	0.057	0.282	0.441*	-0.088	0.137	0.086	1								
总Cd	-0.102	0.113	-0.171	0.172	0.378	0.116	0.575**	-0.155	0.277	0.000	-0.009	0.215	0.315	-0.344	0.234	0.749**	0.210	1							
总Cr	-0.033	-0.413	0.200	0.159	0.211	-0.108	-0.080	0.042	-0.142	0.226	0.397	0.058	0.091	-0.105	0.792**	0.080	0.148	-0.073	1						
总As	-0.044	-0.030	0.027	-0.168	-0.070	-0.092	0.310	0.188	0.642**	0.180	-0.022	0.065	-0.081	0.240	-0.002	0.279	-0.209	0.086	-0.106	1					
总Fe	-0.246	-0.148	0.336	-0.132	-0.212	0.142	-0.211	-0.173	0.365	0.109	0.144	-0.347	-0.036	-0.090	-0.057	0.184	0.042	-0.134	-0.176	0.440*	1				
总Mn	-0.502*	-0.326	0.378	0.070	-0.136	0.398	-0.241	-0.198	0.000	0.204	0.442*	-0.162	0.236	-0.201	0.290	-0.051	0.421	-0.064	0.199	-0.076	0.576**	1			
总Co	0.192	0.135	-0.115	0.235	-0.007	0.068	0.511*	0.200	0.050	0.165	-0.066	0.958**	0.095	0.089	0.118	-0.069	0.384	0.116	0.085	-0.003	-0.309	-0.151	1		
总Ni	-0.391	-0.218	0.040	0.342	-0.063	0.663**	0.389	0.024	0.496*	0.544**	0.428*	0.056	0.694**	-0.048	0.307	0.363	0.617**	0.194	0.271	0.184	0.392	0.556**	0.080	1	
总V	-0.306	-0.225	-0.136	0.243	-0.241	0.614**	0.256	0.176	0.538**	0.370	0.195	-0.105	0.469*	0.207	-0.006	0.195	0.547**	0.043	-0.050	0.323	0.520*	0.511*	-0.062	0.862**	1

注: * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed); ** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

表 6 大气降尘中元素组成主成分分析结果
Table 6. Principal component analysis of element compositions of the dustfall

	1	2	3	4	5	6
pH	-0.442	-0.353	-0.061	-0.159	0.542	0.165
CaCO ₃	-0.259	0.096	-0.635	0.136	0.512	-0.001
总 Co	0.122	-0.044	0.101	0.017	0.835	-0.115
TC	-0.029	0.975	0.121	-0.029	-0.075	0.056
总 Cu	0.080	0.362	0.822	0.310	0.107	-0.013
总 Cr	0.047	0.116	0.926	-0.036	0.101	-0.067
总 Zn	0.091	0.085	0.125	0.902	-0.059	0.257
总 Cd	0.068	-0.128	-0.033	0.939	0.054	-0.093
总 As	0.036	-0.007	-0.010	0.135	0.005	0.912
总 Fe	0.477	0.341	-0.208	-0.088	-0.306	0.574
总 Pb	0.790	-0.196	0.096	0.104	0.330	-0.300
总 Mn	0.739	0.406	0.118	-0.139	-0.252	-0.087
总 Ni	0.864	0.036	0.210	0.221	0.044	0.187
总 V	0.868	-0.159	-0.035	0.036	-0.096	0.349
特征值	3.197	2.534	2.120	1.943	1.566	1.541
贡献率/%	21.31	16.90	14.13	12.96	10.44	10.27
累积贡献率/%	21.31	38.21	52.34	65.30	75.74	86.01

元素^[18], As和Fe的最高值出现在火电厂附近, 因此可认为As和Fe来源于燃煤烟尘。

由主成分分析结果可知, 交通尾气尘、燃油尘、装饰材料尘、地面土壤尘、工业粉尘、建筑尘和燃煤烟尘等是泉州城市大气降尘的主要来源, 占总贡献率的86.01%。

3 结 论

(1) 泉州城市大气降尘中的重金属元素在各功能区的分布存在一定差异, 其中 Cu、Cr 在交通区含量较高, Zn、Cd、Ni 和 V 在工业区含量最高, Pb 在居民区含量较高, Fe 和 Mn 在农业区含量最高, 除 Zn 外的其余元素在农业区的含量最低。

(2) 用 TCLP 法提取的大气降尘中 Cu、Cd、Zn、Pb、Cr、As、Fe、Mn、Co、Ni 和 V 含量分别在2.592~63.20、0.084~2.978、9.276~3141、0.147~345.0、0.628~9.696、0.019~5.152、5.037~248.9、55.00~1261、0.040~63.56、0.735~37.43和0.020~24.07 mg/kg 之间。以上各元素的平均 TCLP 提取率为25.16%、45.68%、

8.68%、38.94%、3.25%、8.16%、0.35%、20.07%、25.64%、12.10%和2.48%。

(3) TCLP 法提取的泉州市交通区、商业区、居民区和工业区大气降尘中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量均超过美国法定标准限值, 对生态环境存在浸出毒性风险。

(4) 相关性分析结果显示, 样品 pH 值对 Fe、Mn、Ni、Cr、V 的 TCLP 法提取量有显著影响, 而其它金属元素的总量、TCLP 法提取量与样品理化性质间的相关性并不明显。Pb、Cd、Mn、Co、Ni、As 的 TCLP 法提取量除了受其各自总量的影响外, 还受到其它元素总量和提取量的影响。

(5) 主成分分析结果发现, 交通尾气尘、燃油尘、装饰材料尘、地面土壤尘、工业粉尘、建筑尘和燃煤烟尘等为泉州城市降尘的主要来源, 占总贡献率的86.01%。

(6) 用 TCLP 法评价大气降尘重金属的生态环境风险是一个新的尝试, 仍需研究者进一步深入探讨。

参 考 文 献:

- [1] 史贵涛, 陈振楼, 王利, 等. 上海城市公园灰尘重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 城市环境与城市生态, 2006, 19(4): 40-43.
- [2] 张菊, 陈振楼, 许世远, 等. 上海城市街道灰尘重金属铅污染现状及评价[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 519-523.
- [3] 李凤全, 潘虹梅, 叶玮, 等. 城市灰尘重金属污染特征及生态危害评价[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2495-2498.
- [4] Li F L, Shan X Q, Zhang T H, et al. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression

- analysis [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102: 269-277.
- [5] Sauve S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 1125-1131.
- [6] EPA. EPA Test Method 1311-TCLP [OL]. <http://wenku.baidu.com/view/3d46a03a376baf1ffc4fad88.html>.
- [7] Christima S, Anthimos X. Reduction of Pb, Zn and availability from tailings and contaminated soil by the application lignite fly ash [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002,137: 247-265.
- [8] Mehmet A Y, Bilge A. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 87: 289-300.
- [9] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. *环境科学*, 2005, 26(3): 152-156.
- [10] Kim J Y, Kim K W, Ahn J S, et al. Investigation and risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27: 193-203.
- [11] Sun Y F, Xie Z M, Li J, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 73-78.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 1999.
- [13] Harrison R M, Tilling R, Callén Romero MS, et al. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 2391-2402
- [14] Trang T T D, Lee B K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 554-562
- [15] 刘用清. 福建省海岸带土壤环境背景值研究及其应用[J]. *海洋环境科学*, 1995, 14(2): 68-73.
- [16] Friedlander S K. Chemical element balances and identification of air pollution sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 1973, 7(3): 235-240.
- [17] 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所. 中国土壤碳酸钙含量图[EB/OL]. <http://www.caas.ac.cn/datashare/spatialdata/ca2ndse.jpg>.
- [18] 杨丽萍, 陈发虎. 兰州市大气降尘污染物来源研究[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(4): 499-502.

Assessment of Toxicity of Heavy Metal Contaminated Dustfall in Quanzhou City by Toxicity Characteristic Leaching Procedure

HU Gong-ren^{1,2}, YU Rui-lian¹, LIN Yan-ping¹, QI Hong-lu¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Contents of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, As, Fe, Mn, Co, Ni and V) in dustfall collected from different zones of Quanzhou city were analyzed. The ecological risk of some heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd and Cr) was assessed by the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), which was developed by USEPA and commonly recommended to be used to evaluate the environmental risk of solid wastes. The available levels of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, As, Fe, Mn, Co, Ni and V from dustfall of Quanzhou city are 2.592~63.20, 0.084~2.978, 9.276~3141, 0.147~345.0, 0.628~9.696, 0.019~5.152, 5.037~248.9, 55.00~1261, 0.040~63.56, 0.735~37.43 and 0.020~24.07 mg/kg, respectively, based on TCLP method. According to the regulatory levels of heavy metals, most dustfall of Quanzhou city has been polluted by Cu, Zn, Pb, Cd and Cr, in which Zn and Pb were the most serious polluting elements, followed by Cu, Cd and Cr. The results of correlation analysis show that the TCLP-extraction contents of Fe, Mn, Ni, Cr and V are significantly influenced by pH values of dustfall samples. The TCLP-extraction contents of Pb, Cd, Mn, Co, Ni and As are correlated with not only their own total contents but also the total and TCLP-extraction contents of other elements in the dustfall. The results of principal component analysis show that traffic emission, oil burning dust, decoration material, surface soil dust, industrial dust, construction dust and coal burning dust are dominant sources for the dustfall in Quanzhou city with the total contribution of 86.01%.

Key words: dustfall; different functional zones of Quanzhou city; eco-environment risk assessment; TCLP method