

摘 要

近十年来,有关城市街道灰尘(Urban Street Dust)重金属污染的研究逐渐成为—个热点。与城市土壤和大气颗粒物相比,城市街道灰尘是一种物质组成和来源复杂的环境介质,由于受到汽车交通运输、工业生产和城市建设等人类活动的影响,街道灰尘累积了大量的重金属,从而成为城市环境重金属污染的一个重要来源。国内外的研究表明,城市街道灰尘中的重金属对人体健康构成危害,对城市大气环境和水环境造成污染。由人类活动带给上海城市环境的重金属污染,随着经济建设的发展势必逐渐加剧,开展上海城市街道灰尘重金属污染研究具有非常重要的现实意义和科学意义。

在国家自然科学基金重点项目“长江三角洲水土资源环境演变与调控研究”和“长江口滨岸潮滩复杂环境条件下物质循环研究”的资助下,本文共采集了394个街道灰尘样品,在分析获得3646个有效数据的基础上,对上海城市街道灰尘重金属的含量水平、分布特征、来源判析、赋存形态和生物有效性等方面进行了研究。本文的研究结果不仅填补了目前上海市在城市街道灰尘重金属污染研究方面的空白,而且为上海市的城市环境污染防治、环境质量评价和城市规划提供了可靠的科学依据。

本文取得的主要研究结果如下:

1. 上海城市街道灰尘具有独特的理化性质, pH 平均值为 9.52, 范围在 7.86~12.45 之间; 有机质的平均含量为 6.3%, 范围在 1.3%~14.7%之间; 街道灰尘的平均粒径和中值粒径分别为 163.7 和 136.3 μm , 粒径分布主要表现为双峰和多峰的非正态分布。
2. 上海市区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 105、152、65、196 和 584 mg/kg, 分别为环境背景值的 1.4、5.4、2.1、7.9 和 6.9 倍; 郊区城镇中心街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 110、253、100、237、721 mg/kg, 分别为环境背景值的 1.5、8.9、3.1、9.3 和 8.4 倍。
3. 上海城市街道灰尘重金属的空间分布差异较大, 局部区域污染严重。市区尤其是内环线以内区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染严重, 其平均含量分别为 246、359 和 912 mg/kg, 污染中心主要位于四川北路、徐家汇、陆家嘴等商业区和交通要道; 市区街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 的污染相对较轻, Cr 和 Ni 的污染中心主要位于外环线附近和浦东新区陆家嘴商贸区(近内环线)。郊区城镇中心的商业区和居住区街道灰尘各重金属含量明显高于镇级(高速)公路街道灰尘各重金属的含量, 城镇周边乡村地区街道灰尘重金属含量明显较低。

4. 上海郊区城镇街道灰尘重金属 Cd、Cu、Pb、Zn、Fe 和 Mn 含量无显著的季节性变化，Cr 和 Ni 含量季节性变化显著，表现为夏季含量较高，春季含量较低，夏季 Cr 的含量为春季含量的 1.9~3.4 倍，夏季 Ni 的含量为春季含量的 1.9~3.8 倍。
5. 上海市区和郊区城镇街道灰尘重金属和有机质的相关分析和主成分分析的结果表明：市区街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染，其次来源于工业污染；郊区城镇街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染，其次来源于岩石和土壤的风化，一些未知的污染源对街道灰尘重金属有特殊贡献。
6. 上海城市街道灰尘中重金属 Cr、Ni、Pb 和 Zn 主要以残渣态和铁锰氧化物结合态的形式存在，其含量占总量的 80%以上；Cu 主要以有机物结合态的形式存在，占总量的 61.9%；只有少量的（平均不到 10%）的重金属结合在碳酸盐结合态和可交换态中。市区和郊区城镇街道灰尘重金属具有相似的形态分布，但市区街道灰尘中 Cr、Cu 和 Ni 的残渣态含量明显高于郊区城镇街道灰尘中残渣态的含量。根据重金属的赋存形态得出上海城市街道灰尘重金属的生物有效性表现为： $Pb > Ni > Cu > Zn > Cr$ 。
7. 采用地积累指数法和潜在生态危害指数法的评价结果表明：上海城市街道灰尘重金属 Cr 位于清洁水平，Ni 位于轻度污染水平，Cd、Cu、Pb 和 Zn 均位于偏中度污染水平以上，其中，内环线以内市区街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染较为严重，位于中度污染以上水平；上海城市街道灰尘重金属潜在生态危害中等，其中，内环线以内市区和郊区城镇中心街道灰尘重金属的潜在生态危害达到了较高水平；重金属 Cu 和 Pb 对街道灰尘重金属的潜在生态危害贡献较大。

关键词：城市街道灰尘，重金属，分布特征，赋存形态，生物有效性，污染评价，上海

Abstract

Interest in the levels of heavy metal contaminants associated with **Urban Street Dust** has risen in recent ten years. Compared with urban soil and atmospheric particles, urban street dust is characterized as an environmental medium composed of complex substance and originating from multi-sources. Influenced by the human activities including traffic transportation, industrial production and city construction et al., urban street dust itself has accumulated a large amount of heavy metals and has been identified as a significant pollution source in urban environment. Just as what has been found in many studies throughout the world, urban street dust not only holds a threat to human health due to its elevated heavy metal concentration, but also provides considerable loadings of heavy metals to the water bodies of urban rivers by storm water runoff. It has significantly realistic and scientific meaning to study heavy metal pollution in urban street dust.

This dissertation is supported by the National Nature Science Key Foundation: Environmental Evolution of Water & Land Resources and Its Control in Changjiang Delta (No. 49831070) and Biogeochemical Cycling of Pollutants in Complex Environments of Tidal Flats in the Yangtze Estuary (No. 40131020) respectively. Based on the sampling of 394 street dust samples and the analysis of 3646 effective data, the content and distribution character of heavy metals as well as their speciation and bioavailability in urban street dust of Shanghai are mainly studied, the pollution sources of the heavy metals are also discussed. These results can not only fill up the blank in the research of heavy metal pollution in urban street dust of Shanghai, but also provide reliable and scientific basis for the urban environmental pollution control, environmental quality assessment and city planning of Shanghai.

The main conclusions of this study can be summed up as follows.

1. The physical and chemical characteristic of the urban street dust in Shanghai is unique: the average pH is 9.52 with the range between 7.86 and 12.45; the average content of organic matter is 6.3%, with the range between 1.3% and 14.7%; the average and median grain size of the urban street dust are 163.7 μm and 136.3 μm respectively, mostly with double-apices or multi-apices non-normal distribution.
2. The average content of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in street dust of urban area is 105, 152, 65, 196 and 584 mg/kg respectively, which is 1.4, 5.4, 2.1, 7.9 and 6.9 times of the soil background values. The average content of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in

street dust of the suburban towns' centers is 110, 253, 100, 237, 721 mg/kg respectively, which is 1.5, 8.9, 3.1, 9.3 and 8.4 times of the soil background values.

3. The spatial distribution of each heavy metal in urban street dust of Shanghai has much difference and the partial pollution is serious. Heavy metal pollution of Cu, Pb and Zn are serious in the urban area especially within the inner ring, and the pollution centers locate mainly in the commercial area and major roads; the heavy metal pollution of Cr and Ni are relatively less serious with the pollution centers situated mainly near the outer ring and the Lu Jia-zui financial and commercial area (near the inner ring). As for the suburban towns, the heavy metal content in the street dust of commercial or residential area in town's center are obviously higher than that in town-grade (highway) road; the heavy metal content in rural area of suburban towns are lowest.
4. The content of Cd, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn in street dust of suburban towns shows no significant seasonal changes, and only the seasonal changes of Cr and Ni are obvious, showing higher concentration in summer and lower concentration in spring. The content of Cr in summer is 1.9~3.4 times of that in spring, and the content of Ni in summer is 1.9~3.8 times of that in spring.
5. Through the methods of the correlative analysis and principal component analysis of the heavy metals and organic matter in urban street dust of Shanghai, the pollution sources of the heavy metal are analyzed primarily. The heavy metals in the street dust of urban area mainly originate from the traffic-related source and industrial source secondly. The heavy metals in the street dust of suburban towns also mostly come from traffic-related source, but secondly from the erosion and weathering of the rock and soil, and some sources remain unknown which make a special contribution to the heavy metals in the street dust of suburban towns.
6. The heavy metals Cr, Ni, Pb and Zn in urban street dust of Shanghai are present mainly in the residual fraction and Fe-Mn oxide fraction, which account for 80% of the total content; Cu is the only metal predominantly associated with organic fraction with the percentage content 61.9%; only a little amount of heavy metals (less than 10%) is bound to exchangeable fraction and carbonate fraction. The heavy metals in the street dust of urban area and suburban towns have a similar speciation distribution, except that the percentage content of the residual fraction of Cu, Ni and Cr in street dust of urban area is higher than that of suburban towns.

According to the speciation distribution of each heavy metal, the index of bioavailability of heavy metals in urban street dust is: $Pb > Ni > Cu > Zn > Cr$.

7. By using the method of geoaccumulation index and potential ecological risk index to assess the heavy metal pollution in urban street dust of Shanghai, the results show: Cr is at a clean level, Ni is at a light pollution level, Cd, Cu, Pb and Zn are all above low to middle pollution level; especially in the area within the inner ring, Cu, Pb and Zn are all above middle pollution level. The potential ecological risk of urban street dust of Shanghai is generally at middle pollution level, especially in the urban area within the inner ring and the towns' centers the potential ecological risk reaches middle to high pollution level; among the four heavy metals, Cu and Pb make the main contribution to the potential ecological risk of urban street dust.

Key Words: Urban street dust, Heavy metals, Distribution character, Speciation, Bioavailability, Pollution assessment, Shanghai

答辩委员会成员名单

| 姓名 | 单位 | 职称 | 备注 |
|-----|--------|-----|-----|
| 刘敏 | 华东师范大学 | 教授 | 主席 |
| 郑祥民 | 华东师范大学 | 教授 | |
| 范安康 | 华东师范大学 | 副教授 | 兼秘书 |
| | | | |
| | | | |

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是我在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名：张菊 日期：2015.6.9

学位论文使用授权声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名：张菊

日期：2015.6.9

导师签名

日期：



1 绪论

1.1 城市街道灰尘重金属污染的研究意义

1.1.1 城市街道灰尘的定义

1975 年,《自然》杂志上刊登了一篇关于城市灰尘的论文,“城市街道灰尘中的铅”(Day et al., 1975),由此首次提出了“城市街道灰尘”的名称(杜佩轩等, 2004)。20 世纪 70 年代中期国外开始了对城市街道灰尘的研究,但至今,对于城市街道灰尘的概念和研究对象还没有取得统一的认识,国内外研究中所采用的研究对象术语各不相同: street dust、road dust、outdoor dust、deposited street dust、urban dust、exterior dust、roadside dust、RDS (Road-deposited sediment)、路边尘土、街心尘土、街道扬尘、道路扬尘、城市灰尘等。

根据杜佩轩等(2004)的定义:城市灰尘是指粒径小于 20 目($<0.920\text{mm}$)分散于城市不同区域(位置、功能区)的地表固体颗粒物;按照灰尘的来源和颗粒物的性质,进一步划分为城市街道灰尘、城市区域灰尘和城市大气灰尘;城市街道灰尘是指城市街道的垃圾灰尘颗粒物,灰尘粒径相对较粗,或粗粒级占有较大比例,该类灰尘由于受人流车流的影响,有害重金属如 Pb、Cd 和 Zn 大量吸着在颗粒物表面;城市灰尘环境污染是研究其物质来源、物质成分、分布规律、迁移演化、污染效应和防治治理等理论与方法的科学,应该属于城市环境学研究内容之一,城市灰尘污染可以作为城市环境学中的一个分支。Anju (2003) 在研究中指出街道灰尘是人类生产生活的产物,是来自不同源的固态物质、液态物质和气态物质相互作用的产物,街道灰尘中元素的种类和含量反映出这个地区的生产生活特征。Sutherland 等(2004)定义街道灰尘是一种复杂的环境介质,含有大量路边风化的土壤、老化的路面上的物质、有机物、汽车尾气排放物、轮胎磨损老化后的物质、工业废气的沉降累积等;并提出建立一个连续方程来研究街道灰尘(Sutherland & Tolosa, 2000),即灰尘的输入、输出、街道灰尘累积的变化量及其相关的过程,街道灰尘的输入包括外部输入和内部输入,外部输入包括土壤、干湿沉降和生物输入(如落叶),内部输入则包括路面的磨损、路面沥青的降解、车辆的磨损(轮胎、制动衬面等)、尾气排放等;输出则包括清扫、颗粒在外动力作用下(如风、车辆行驶)的再悬浮以及雨水冲刷等;在一定时间内灰尘输入大于输出即为灰尘的累积量,而正是累积下来的灰尘中含有大量的污染物质。

1.1.2 城市街道灰尘重金属污染的研究意义

城市街道灰尘对生态系统的破坏是潜在的、隐蔽的、长期的,而城市街道灰尘中的颗粒物尤其是细颗粒物对人体的危害是直接的,有些甚至是致命的。城市灰尘中的细颗粒成分复杂,其主要化学成分可分为可溶性成分(大多数无机离

子)、有机成分、微量元素、碳元素等四大类。其中的微量元素对于人类和环境具有较大的影响。在城市街道灰尘中富集较为明显的常见微量元素包括 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn, 这六种元素是国内外研究较多的几种元素, 也是本论文主要的研究对象, 它们在城市街道灰尘中的累积具有重要的环境指示意义和较大的环境污染危害。

1.1.2.1 镉的污染危害

人的机体中都含有微量镉, 人体中的镉是从空气、水和食物中摄取的。据研究表明(廖自基, 1989), 从呼吸道吸入的镉可以被人体吸收 10%~30%, 从消化道进入的镉可以被人体吸收 2%~5%。职业性接触镉进入人体主要通过呼吸道吸入, 而污染性含镉饮用水和食物进入人体主要通过消化道吸收。镉的危害主要是由于对动物骨骼中钙的置换, 造成骨脱钙, 使得骨质变形及软化。

土壤中的镉不但对植物的正常生长无效, 而且比其它元素(Zn、Pb 和 Cu)更低的浓度即可对植物产生毒害作用。这种毒害作用主要与植物种类、土壤镉的含量和形态有关。

1.1.2.2 铬的污染危害

微量元素铬是植物所必需的, 缺铬会影响作物的正常发育, 但是铬在植物体内累积过量又会引起毒害作用, 从而直接或间接的给人类健康带来危害(廖自基, 1989)。总体来说, 铬通过土壤-植物系统进入食物链进而威胁人体健康的危害性相对较小, 一方面是因为铬不易被植物吸收并转运到植株地上部分, 作物吸收的铬绝大部分保留在根部, 极少进入到茎叶和果实, 另一方面是铬的阈值范围较宽, 但土壤铬的长期污染会使作物中可食部分铬含量明显增高(田晖, 2002)。

铬是人体的微量营养元素, 但铬的缺乏或过量都会对人体和动物产生严重危害。人体缺乏铬会抑制胰岛素的活性, 影响胰岛素的正常的生理功能, 使糖和脂肪的代谢受阻。高浓度的铬危害更大, 铬的毒性主要是由六价铬化合物引起的。六价铬化合物的毒性主要表现在引起呼吸道疾病、肠胃道病和皮肤损伤等。此外, 六价铬化合物由呼吸道吸入时有致癌作用, 通过皮肤和消化道大量吸入能引起死亡。经动物实验表明, 铬化合物还具有致突变作用与细胞遗传毒性。

1.1.2.3 铜的污染危害

铜是植物体内多种酶的组成部分, 是各种氧化酶活性的核心元素, 植物缺铜或铜过量均会对植物生长发育产生危害, 甚至造成植物死亡。

铜是人体必需的元素, 广泛分布在人体的脏器组织。人体主要从食物中摄取铜, 经呼吸道吸入的铜, 主要被肺吸收, 皮肤吸收铜是很少的。人体缺铜会引起铜不足血症, 婴儿因缺铜也会得营养病。但人体铜过量会引发贫血、Wilson 氏症, 在作业现场, 吸入青铜和黄铜微细粉尘会引发急性铜中毒。

1.1.2.4 镍的污染危害

镍不是植物生长发育的必需元素，镍对植物的危害主要表现为抑制植物生长，并引起植物发生变异或变态。镍是人体中的微量元素，成人每天摄入的镍为 300~500 毫克，主要通过食物由消化道进入人体，经口服摄入的金属镍和镍盐，一般是低毒的。镍对人体的影响主要是空气中的镍，经呼吸道吸入或通过皮肤吸收时发生，其影响程度受化学形态的支配，金属镍几乎没有急性毒性，一般镍盐具有毒性，羟基镍具有很强的毒性。

1.1.2.5 铅的污染危害

铅不是植物生长发育的必需元素，铅进入植物的过程，主要是非代谢的被动进入植物根内。国内外不同研究均证实了作物吸收的铅 90%以上滞留在根部（田晖，2002），除根部吸收外，铅还可以通过树皮或叶片进入植物体内。铅对作物的影响主要表现在降低了作物的产量和产物的质量。低浓度的铅可对某些植物表现出刺激作用，而高浓度的铅除在作物可食部分产生残毒外，还表现为幼苗萎缩、生长缓慢，产量下降甚至绝收。

铅主要通过消化道和呼吸道进入人体，铅在人体内的吸收—蓄积—排出之间维持着动态的平衡。正常人血铅在 0.04ppm 以内。铅是作用于全身各个系统和器官的毒物，损害人体的骨髓造血系统和神经系统，血铅水平超标不但会造成儿童体格生长落后，还会引起儿童智能发育障碍，而且铅中毒对儿童智能的影响是不可逆的、无法挽回的，铅中毒还会对心血管、肾脏、消化系统和肝脏产生损害。国内外对于 Pb 对人体健康的危害都非常重视。

1.1.2.6 锌的污染危害

锌是植物生长发育不可缺少的元素，但过量的锌会损害植物的根系，对植物的生长发育造成危害，土壤的酸度会加重锌对植物的毒害。锌也是人体及许多动物的必需元素之一，人体主要从食物中摄取锌，人体缺锌会引起许多疾病，如侏儒症、高血压、糖尿病等。摄入过量的锌也有不利影响，据报道，饮用水中锌的浓度达 10~20mg/L 时，有致癌作用。摄入含有过量锌的食物和饮料、在工作岗位上直接接触或吸入锌盐均会引起锌中毒。

杜佩轩等（2004）将城市灰尘的污染效应归结为城市灰尘的动力污染、地理污染、物质污染、循环污染和人体污染等五种类型。城市街道灰尘和大气颗粒物有密切的成因演化关系，由于街道灰尘的粒径较小（ $<1\text{mm}$ ），在一定的外动力条件下（如风、汽车行驶），很容易再次扬起，并通过呼吸道和皮肤被人体吸收或直接摄入，在人体内被消化、吸收，产生累积，对人体健康产生危害。研究表明（Al-Rajhi et al., 1996; Rasmussen et al., 2001; 王金达等, 2003），含铅汽油燃烧后排放的尾气中含有大量的铅，吸附在街道灰尘中，造成街道灰尘中重金属

Pb 的含量显著增加；由于儿童有较多的手—口行为，儿童在街道或公园等场所玩耍的过程中，极易通过手—口途径摄入大量的灰尘，城市街道灰尘中的重金属铅成为儿童血铅的一个重要的潜在污染源。同时街道灰尘吸附在植物体上，会阻碍植物的各种生物作用，对植物生长形成威胁。而另一方面，街道灰尘在雨水的冲刷下进入河道，释放出大量的污染物质，对城市的水环境和水生生物造成直接污染（Ball et al., 1998; Campo et al., 1996; Maltby et al., 1995; Pitt et al., 1995）。Sutherland & Tolosa（2000）对夏威夷州的首府火奴鲁鲁的 Manoa 河流域盆地内街道灰尘的研究表明，街道灰尘中的重金属 Cu、Pb 和 Zn 的含量与 Manoa 河底泥的含量相比，具有很大的富集量，暴雨径流冲刷所带入的大量污染物质可能是导致 Manoa 河中鱼类体内重金属 Pb 和 Zn 含量较高的主要原因之一。城市灰尘污染已成为城市固体污染化学定时炸弹的一种类型（杜佩轩等，2002），它通过大气飘尘、污灌、地下水、生物链危害人类健康，破坏土壤中微生物系统的自然生态平衡，使病菌大量繁殖和传播，造成土壤的营养结构发生改变、农作物减产、疾病蔓延。研究表明灰尘在城市环境灾害发生中具有传媒、导向、传递、引发等作用（图 1-1）。

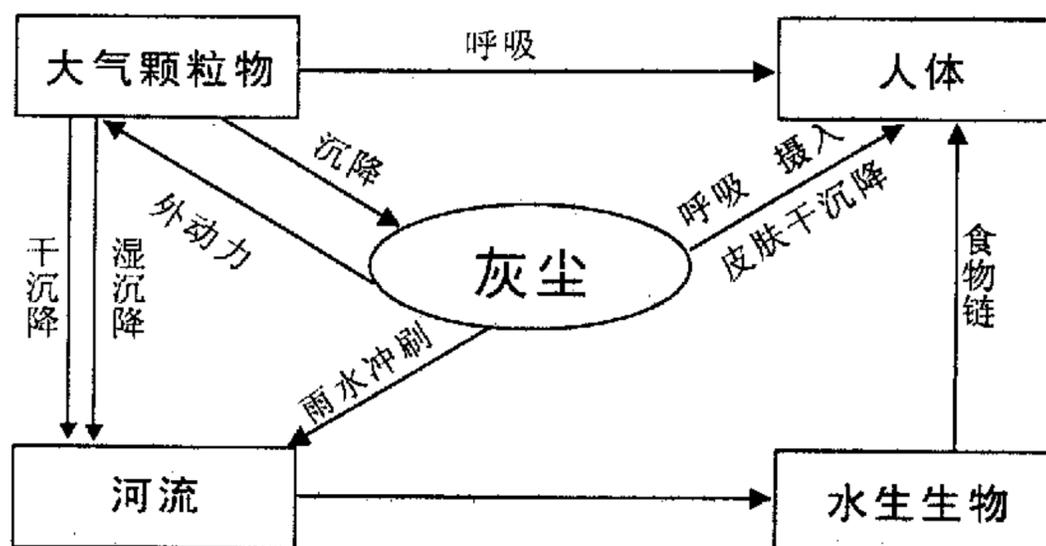


图 1-1 城市灰尘在环境中的媒介作用

Fig.1-1. the intermedium function of urban dust in the environment

由于城市街道灰尘的普遍存在性及其对环境和人体的危害，研究城市街道灰尘重金属的污染负荷、分布规律、物质来源、迁移转化及其污染效应等，对城市环境重金属的污染控制、城市环境质量评价和城市规划具有重要的现实意义和科学实践意义。

1.1.3 上海城市街道灰尘重金属污染的研究意义

由人为活动带给环境的重金属污染，随着经济建设的发展势必逐渐加剧，同时，保留在环境介质（如土壤、沉积物）中的污染记录又不断地为新的建设内容所破坏。因此，现代城市重金属污染研究是一项具有紧迫性和机遇性双重意义的工作，而城市街道灰尘重金属污染研究是城市重金属污染研究的一个重要分支。

随着上海人口的增长、城市建设（包括建筑施工、交通道路建设等）、工业

的飞速发展以及周边小城镇的建设,各种人为活动给上海的水体、大气、土壤环境也带来了影响,并对人体健康构成威胁。上海市对 184 名交警进行的一次血铅调查结果表明(叶舜华,1990),这些交警的血铅平均值已达 $156.3\mu\text{g/L}$,高于国际上铅中毒标准($\geq 100\mu\text{g/L}$)。据上海市卫生防疫部门研究结果,上海市区儿童血铅平均含量为 $223.7\mu\text{g/L}$,郊区儿童为 $183.6\mu\text{g/L}$,上海市儿童铅中毒流行率为 $85.6\%\sim 88.2\%$,生活在工业区内和交通干线附近的儿童普遍受铅中毒的危害(沈小明,1996;许道礼,1996;钱华,1998)。铅对孕妇和儿童的影响特别严重,血铅水平超标不但会造成儿童体格生长落后,还会引起儿童智能发育障碍,而且铅中毒对儿童智能的影响是不可逆的、无法挽回的,这将造成一代人(或几代人)的智力缺损,直接关系到 21 世纪国民的素质,并将影响着一个国家和民族的未来与发展。血铅含量过高还可引发心血管系统疾病,影响肝、肾及神经系统。城市街道灰尘中的重金属铅作为儿童血铅的一个重要潜在污染源逐渐引起了国内外学者的广泛关注和研究。90 年代许多国家都开展了对其经济发达人口密集的大城市街道灰尘中重金属尤其是重金属 Pb 污染的研究(Al-Rajhi et al., 1996; Akhter & Madany, 1993; Chon et al., 1995; De Miguel et al., 1997; Droppo et al., 1998; Charlesworth & Lees, 1999),上海作为一个国际化的大都市,到目前为止,还没有开展过对其城市街道灰尘重金属污染状况的研究。

上海市从 1997 年底开始实施车用汽油的无铅化,铅污染得到较有效的控制,而在此之前,含铅汽油燃烧后所排放尾气每年送到大气中的铅有 100~140 吨左右,排放进入大气的铅经过沉降累积在城市土壤中,并且在一定的条件下(土壤的风化、雨水的冲刷)又重新进入环境,造成“二次污染”。同时在城市建设中使用的大量含铅化合物(如蓄电池制造业中大量使用金属铅和铅氧化物、油漆铅结构制品等)以及各类金属化合物,在风化、老化剥落之后进入环境中,增加了城市环境中重金属的污染负荷,对环境和人体健康构成威胁。

开展上海城市街道灰尘重金属污染负荷的调查,明确上海城市街道灰尘重金属污染现状,在此基础上进一步研究上海城市街道灰尘重金属的空间分布特征、成因及其机理,对于上海城市环境污染防治、环境质量评价和城市规划具有非常重要的现实意义和科学意义。

1.2 国内外研究进展

对于城市街道灰尘重金属污染的研究,在国外开始于 20 世纪七八十年代,在城市街道灰尘重金属的研究方法、含量、赋存形态和来源分析等方面取得了较多的研究成果。与之相比,国内对于城市街道灰尘主要侧重于灰尘对大气颗粒物的贡献率以及防尘措施的研究,对城市街道灰尘中重金属的研究较少,随着对于“城市灰尘”这一二次污染源的不断关注,近几年对于街道灰尘的迁移循环、粒

径组成、毒性以及街道灰尘中重金属的分布特征、赋存形态及其环境效应的研究也有了一定的进展。

1.2.1 城市街道灰尘的迁移循环过程

城市灰尘的搬运介质主要是大气。使灰尘发生搬运和沉积的地质营力主要是风，以机械搬运为主（韩永明，2003）。广布于城市表面的灰尘颗粒物在风、雨水及重力的作用下，与大气颗粒物相互转化，成为城市系统的一大污染源。在人工和自然作用下，城市灰尘颗粒物又被搬运出城市，构成了城市灰尘的循环（图 1-2）。城市灰尘的物质总体相对保持平衡。韩永明等（2003）研究了西安市灰尘循环模式及搬运沉积，发现城市灰尘的搬运沉积方式与其粒径组成密切相关，西安市灰尘颗粒物主要来源于以跳跃方式搬运的中远距离颗粒物。

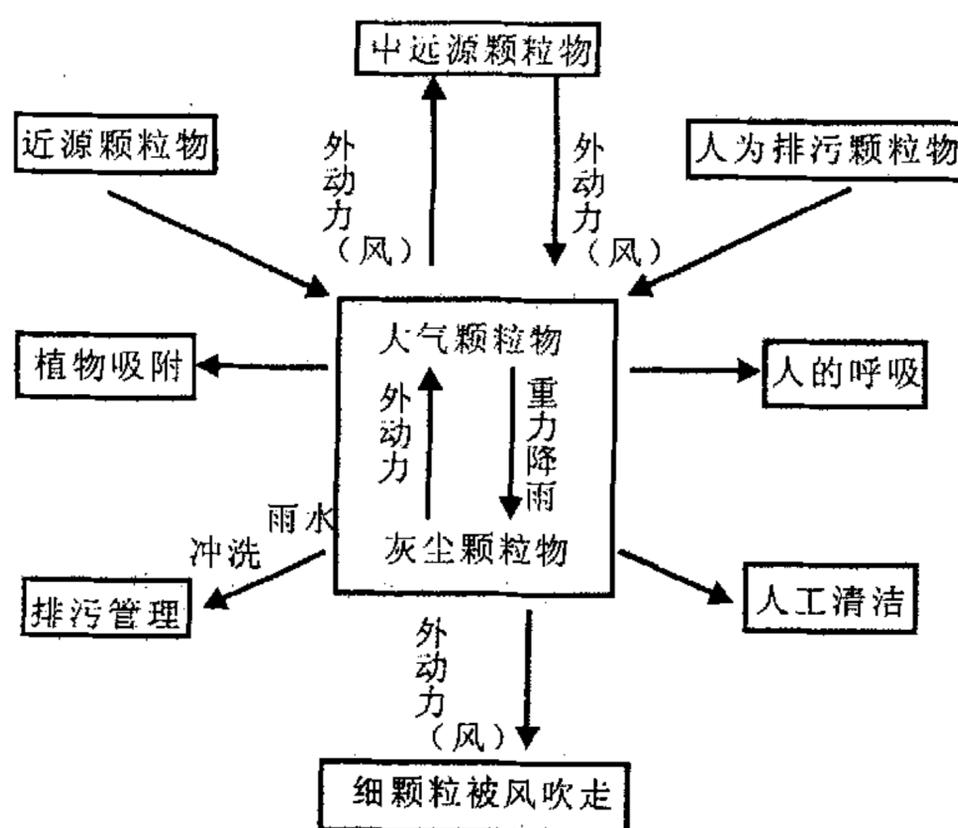


图 1-2 城市灰尘的迁移循环 (韩永明等, 2003)

Fig. 1-2 the transport and circulation of urban dust

Charlesworth 等（1999）采用综合分析的方法从“街道灰尘（Source）—迁移沉积物（Transport sediment）—最终沉积物（Deposited sediment）”来研究城市街道灰尘在迁移转化过程中由于环境条件的改变（如 pH、氧化还原条件、细菌生长等）导致的重金属赋存形态的变化。

1.2.2 城市街道灰尘重金属的含量水平及其分布特征

国内外的研究表明，街道灰尘中重金属受汽车交通运输、工业生产、城市建设等人类活动影响显著，含量均明显高于土壤重金属的环境背景值，表 1-1 列出了国内外不同城市街道灰尘中重金属 Cd、Cu、Cr、Ni、Pb 和 Zn 的含量水平。由表 1-1 可见，城市街道灰尘中累积了大量的重金属，已经成为一个不容忽视的污染源，街道灰尘中的较高含量的重金属尤其是重金属 Pb 对人体健康尤其

是儿童存在着潜在的危害。

表 1-1 国内外不同城市街道灰尘中重金属的含量 (mg/kg)

Tab. 1-1 Concentration of heavy metals in urban street dust of cities at home and abroad (mg/kg)

| 城市名 | 重金属 | | | | | | 参考文献 |
|--------------|---------|---------|------|---------|----------|----------|----------------------------|
| | Cd | Cu | Cr | Ni | Pb | Zn | |
| 纽约 | 8.00 | 355 | / | / | 2582.5 | 1811 | Fergusson & Ryan, 1984 |
| 伦敦 | 2.7 | 108 | / | / | 2100 | 539 | Harrison et al., 1981 |
| 伦敦 | 6.5 | 197 | / | / | 3030 | 1174 | Fergusson & Ryan, 1984 |
| 伦敦 | 6.25 | 61~323 | / | 32~74 | 413~2241 | / | Leharne et al., 1992 |
| 伦敦 | / | 111~512 | / | / | 544~1636 | 988~3358 | Wang et al., 1998 |
| 香港 | / | 92~392 | / | / | 208~755 | 574~2397 | Wang et al., 1998 |
| 香港 | 3.61 | 126 | / | / | 160 | 1170 | Li X. et al., 2001 |
| 香港 | / | 110 | 124 | 28.6 | 120 | 3840 | Yeung Z.L.L., et al., 2003 |
| 马德里 | / | 188 | / | 44 | 192.7 | 476 | De Miguel et al., 1997 |
| 汉城 | 3 | 101 | / | / | 245 | 296 | Chon H-T et al., 1995 |
| 大田 | / | 47~57 | / | / | 60~52 | 172~214 | Kim J-Y et al., 1998 |
| 火奴鲁鲁 | / | 167 | 273 | 177 | 106 | 434 | Sutherland & Tolosa, 2000 |
| 安曼 | 2.5~3.4 | 69~117 | / | 27~32.8 | 219-373 | / | Jiries et al., 2001 |
| 奥斯陆 | 1.4 | 123 | / | 41 | 180 | 412 | De Miguel et al., 1997 |
| Bahrain | 72 | / | / | 126 | 697 | 152 | Akhter & Madany, 1993 |
| 汉密尔顿 | 4.1 | 129 | / | / | 214 | 645 | Droppo et al., 1998 |
| Christchurch | 1 | 137.3 | / | / | 1090.5 | 548 | Fergusson & Ryan, 1984 |
| Lancaster | 3.66 | 75 | / | / | 1090 | 260 | Harrison et al., 1981 |
| Birmingham | 1.62 | 466.9 | / | 41.1 | 48 | 534 | Charlesworth et al., 2003 |
| 渥太华 | 0.33 | 38.13 | 41.7 | 14.8 | 33.49 | 101.3 | Rasmussen et al., 2001 |
| 沈阳 | / | / | / | / | 220.06 | / | 王金达等, 2003 |
| 西安 | 0.95 | / | 52 | / | 111 | 280 | 杜佩轩等, 2002; 田晖等, 2002 |

注：“/”表示无该种元素的数据。

研究发现 (Fergusson et al., 1980; Ellis & Revitt; 1982), 在车辆经常处于怠速状态的十字路口, 街道灰尘中重金属的含量较高。Charlesworth 等 (2003) 发现, 总体来说, 城市人口越大, 街道灰尘中重金属的含量就越高, 进一步说明了街道灰尘中重金属的含量主要受人类活动影响。对街道灰尘中重金属 Pb 的长期对比研究发现 (Chan et al., 1989; De Miguel et al., 1997; Li X. et al., 2001): 推广无铅汽油使用后, 街道灰尘中重金属 Pb 含量有明显下降。

表 I-1 仅列出了 Cd、Cu、Cr、Ni、Pb 和 Zn 等研究较多的常规元素, 近年来, 应用能量分散式荧光元素分析仪 (EDXRF)、ICP-MS (等离子质谱分析仪)、ICP-AES (等离子原子发射光谱仪)、INAA (中子活化分析仪) 等仪器能够更快更好地分析街道灰尘中多达 20 到 30 种的微量元素, 其中很多元素都是在以前的研究中没有引起足够重视的元素, 比如砷 As、锑 Sb、锆 Zr、铂 Pt 等。De Miguel 等 (1997) 采用 ICP-MS 对马德里市和奥斯陆市街道灰尘进行了多元素分析。Rasmussen 等 (2001) 采用冷原子吸收法和 ICP-MS 分别分析了加拿大渥太华市室内灰尘、街道灰尘和土壤的汞和其它 31 中元素的含量。Yeung 等 (2003) 应用 EDXRF 对香港不同区域的街道灰尘进行 23 种元素分析, 得到了香港街道灰尘重金属在各区域的分布概况, 并发现与其它城市相比, 香港街道灰尘中含有较高的 Cl、Ca 和 As。通过多元素分析能够及时监测街道灰尘中重金属的污染情况, 并能更好地进行判源分析。

城市街道灰尘中重金属的空间分布特征主要分为两类, 一个是“线型的”, 研究对象主要是一条或几条交通要道或高速公路街道灰尘中重金属的沿程分布; 另一个是“面型的”或“区域型的”, 研究对象主要是一个特定的区域, 按照不同的功能类型划分为工业区、居住区和交通要道等进行对比研究或仅就单一功能区进行研究, 空间插值法 (如克里格插值法) 的广泛应用能更好更直观的表现街道灰尘重金属的空间分布特征。两者是密切关联的, “线性的”研究离不开与其所处的区域特征相结合, “面型的”的研究要以“线性的”特征来体现。

Al-Chalabi & Hawker (1997) 研究了澳大利亚布里斯班市区三条主要交通干道上大气、降尘和街道灰尘中重金属 Pb 的含量, 分析发现街道灰尘对大气中颗粒态铅有吸附作用, 从而导致大气颗粒态铅的减少。Naim 等 (2003) 研究了伊斯坦布尔 E-5 高速公路从 Topkapi 到 Avcilar 之间长达 18km 的路段上街道灰尘中重金属的含量, 发现街道灰尘中重金属的含量均高于该地区典型土壤中重金属的最大含量, 明显存在着重金属污染。Al-Rajhi 等 (1996) 研究了沙特阿拉伯 Riyadh 市不同功能区 (主要分为市区、郊区、乡村、老工业区、新工业区和交通要道等六种类型) 室内灰尘和室外灰尘中重金属 Cd、Cr、Cu、Li、Ni、Pb 和 Zn 的含量, 发现老工业区灰尘中各重金属的含量较高, 交通要道灰尘中 Pb 含量明显较高, 灰尘中重金属主要来源于汽车尾气排放。Li X. 等 (2001) 研究了香港城市土壤和街道灰尘中重金属的污染状况, 发现街道灰尘中含有较高的 Zn, 尤其是在交通要道上, Zn 的平均含量高达 1450mg/kg。Charlesworth 等 (2003) 采用空间插值法绘出 Birmingham 市和 Coventry 镇街道灰尘中重金属的空间分布图, 发现位于环线以内以及 Birmingham 市西北方向工业区中街道灰尘重金属含量明显高于其它地区, 红绿灯交通路口处街道灰尘中重金属含量较高。王金达等 (2003)

对沈阳市城市土壤和灰尘中铅的分布特征的研究结果表明:沈阳市区灰尘中铅浓度的平均含量为 220.6mg/kg, 范围为 19.85~2809.90mg/kg, 高于土壤铅的平均含量 199.72mg/kg; 工业区灰尘铅的含量远远高于商业区等其它功能区。

1.2.3 城市街道灰尘重金属的赋存形态及其生物有效性

Tessier 等 (1979) 的连续提取法被广泛的应用于城市街道灰尘重金属的赋存形态分析。Tessier 提取法将重金属分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机-硫化物结合态和残渣态。Li X. 等 (2001) 对香港城市街道灰尘中重金属赋存形态的研究发现, Pb 和 Zn 主要以碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态存在, 其中, 60% 以上的 Zn 结合于碳酸盐结合态; Cu 主要以有机物结合态存在, Cd 的可交换态含量明显高于其它重金属。Anju (2003) 对印度 Delhi 市街道灰尘中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr 固相化学形态分析的结果表明, 灰尘中重金属的形态分布与土壤中重金属的形态分布相似, Cu 主要以有机物结合态存在; 绝大部分的 Zn 以铁锰氧化物结合态存在; Pb 主要存在于残渣态, 其次结合于铁锰氧化物结合态; Cd 虽然主要以残渣态为主, 但其碳酸盐态和可交换态的含量较高, 甚至可占总量的 50% 以上; Ni 和 Cr 的残渣态均占到总量的 70% 以上。田晖 (2002) 对西安市街道灰尘中 Cd、Cr、Pb 的赋存形态的研究表明, Cr 主要结合在残渣态中, 其次以有机物结合态和铁锰氧化物结合态存在; Pb 主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在, 少部分以有机物结合态存在; Cd 依次主要以有机物结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态存在。Charlesworth 等 (1999) 研究了英国 Coventry 镇街道灰尘在迁移转化过程中重金属 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 赋存形态的变化趋势, 发现当外界环境条件如 pH、氧化还原条件发生变化时, 重金属的赋存形态也会发生变化, 从而导致街道灰尘中结合于碳酸盐态和有机物结合态的重金属释放到环境中对环境造成污染。

街道灰尘中以可交换态存在的重金属极易发生迁移转化, 以碳酸盐结合态存在的重金属在 pH 发生变化时也容易释放到环境中去, 因此根据街道灰尘中结合在可交换态的和碳酸盐结合态重金属占总量百分比的高低来评价街道灰尘中重金属的生物有效性。众多研究结果表明 (Anju, 2003; Droppo et al., 1998; Li X. et al., 2001; Sutherland & Tolosa, 2000; Serrano-Belles & Leharne, 1997; Wang et al., 1998): 街道灰尘中重金属 Cd、Cu、Zn 和 Pb 的生物有效性的顺序分别为: $Cd > Zn \approx Pb > Cu$ 。

Tessier 连续提取法虽然被广泛应用于街道灰尘中重金属的赋存形态分析和生物有效性评价, 但该方法也存在着再吸附、非专一性的问题 (Sutherland et al., 2004), 并且这种分析方法较费时费力, 评价城市街道灰尘重金属污染及其生物有效性的一种替代方法是部分消解法。不同的研究者对于提取剂的选取各不相

同, 但主要还是采用稀盐酸或 5%稀硝酸进行重金属有效态的提取 (Harrison, 1979; Gibson & Farmer, 1984; Latimer et al., 1990; Stone & Marsalek, 1996; Sutherland & Tolosa, 2000)。Sutherland 等 (2004) 对比了 9 种部分消解法和全量消解法, 发现 0.5M HCl (样品与提取剂之比为 0.5g: 10ml, 在室温下振荡 1h), 能够较好的提取城市街道灰尘中除残渣态的生物可利用态重金属。

1.2.4 城市街道灰尘重金属的判源分析

国内外的研究表明 (王金达等, 2003; Al-Rajhi et al., 1996; Anju et al., 2003; Li X. et al., 2001; Sutherland et al., 2003; Yeung et al., 2003), 城市街道灰尘中重金属主要来源于汽车交通污染、工业污染和城市建设。汽车交通污染主要表现为汽车尾气排放、汽车橡胶轮胎老化磨损、车体自身的磨损、路面材料的老化磨损等, 目前得到普遍公认的是含铅汽油和柴油燃烧后尾气排放是城市街道灰尘重金属 Pb 的主要来源, 事实上, 燃料中除 Pb 外, 还含有多种微量元素, 车辆轮胎中亦含有多种重金属元素 (张辉等, 1998), 其中, Zn 和 Cd 可能来源于汽车橡胶轮胎的磨损。工业污染主要表现为金属冶炼厂以及电镀厂、轧钢厂等金属加工厂的废气排放。城市建设主要表现为建筑扬尘、建筑物金属部分的腐蚀脱落、各种建筑材料 (如油漆) 的老化脱落等。

统计学方法如相关性分析、主成分分析法、因子分析、聚类分析等被广泛的应用到城市街道灰尘重金属的判源分析上。Al-Rajhi 等 (1996) 研究发现沙特阿拉伯 Riyadh 市室内灰尘和室外街道灰尘中重金属的含量均主要来源于汽车尾气排放。Anju 等 (2003) 通过元素相关性分析以及主成分分析, 得出街道灰尘中的 Cu、Cr 和 Ni 主要来源于工业污染源, Pb 和 Cd 主要来源于不同污染源所排放的废气, 而 Zn 来源于工业和交通污染的混合源。De Miguel 等 (1997) 通过多元素分析、主成分分析和聚类分析将街道灰尘中重金属元素分为自然源元素、城市源元素以及混合源元素。Yeung 等 (2003) 采用因子分析得出香港街道灰尘来源于四个方面: 金属颗粒物和地壳物质的混合物、汽车尾气排放、路面材料以及海洋气溶胶和地壳物质的混合物。Xie 等 (2001) 通过相关分析和因子分析研究了利物浦市街道灰尘的磁化率与灰尘中重金属 Ti、Fe、Pb 和 Zn 之间的联系, 发现灰尘主要来源于城市污染源。

1.2.5 存在的问题

1.2.5.1 街道灰尘在环境中的滞留时间

城市街道灰尘的一个重要特征就是其在环境中的滞留时间 (residence time) 非常短, Harrison 等 (1981) 指出虽然灰尘中可能会含有大量的重金属污染物, 但是它们只能代表一个近期内的污染物累积状况。Allott 等 (1993) 计算出英国 Barrow-in-Furness 的街道灰尘的滞留时间最长可达 250 天, 但同时指出街道灰尘

的滞留时间具有很大的空间差异性,干燥晴朗的天气的长短会影响街道灰尘在环境中的停留时间,从而影响灰尘中的重金属浓度。詹金秋等(1998)对于环境灰尘中铅含量连续 51 天的监测发现环境灰尘中的铅含量与监测时间无关,各采样点主要受不同污染源的影响。风的搬运、雨水的冲刷以及人工的清扫都能缩短灰尘在环境中的滞留时间(Akhter & Madany, 1993; Charlesworth et al., 2003),同时由于灰尘本身的物质组成就具有多源性,有关灰尘在环境中的滞留时间这方面研究的开展具有一定难度。

1.2.5.2 粒径的划分

研究表明城市街道灰尘中重金属含量随着粒径的减小而增加,目前的研究对于街道灰尘粒径的选择没有统一的标准,不利于各研究结果进行对比,并最终影响对灰尘中重金属污染作出恰当的评价(Al-Rajhi et al., 1996)。Al-Rajhi 等(1996)提出在粒径划分的基础上表示街道灰尘中重金属含量,并提出了相应的计算公式(式 1-1)。

$$B_i^* = \sum_{n=1}^N \left(a_{in} / \sum_{n=1}^N a_{in} \right) / N \quad (\text{式 1-1})$$

其中: i 为粒径划分的等级 ($i=1, 2, \dots, x$);

x 为总共划分的粒径等级数;

n 为样品的编号 ($n=1, 2, \dots, N$);

a_{in} 表示第 n 个样品粒径等级为 i 时重金属的浓度;

N 为样品的数量。

但由此又出现另一个问题,即如何划分粒径等级,而且在实际研究中,对灰尘进行粒径划分在实验操作上也比较繁琐,这个公式就显得不太实用了。目前研究均是分析小于某一粒径值的街道灰尘,比较常用的两种粒径是 $125\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$ (De Miguel et al., 1997; Lisiewicz et al., 2000; Sutherland & Tolosa, 2000; Yeung et al., 2003),粒径小于 $125\mu\text{m}$ 的颗粒容易吸附在皮肤上,并更易被胃酸溶解,从而被身体吸收(Lisiewicz et al., 2000),而粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒容易在一定的动力条件下(风的搬运、汽车行驶)发生再悬浮,从而易被人体呼吸道吸入(De Miguel et al., 1997; Nicholson, 1988; Sehmel, 1980)。

1.2.5.3 街道灰尘重金属污染的环境影响评价

杜佩轩等(2002)研究了西安市城市灰尘的粒径组成,发现灰尘粒径基本都小于 1mm ,很容易在外动力作用下扬起、沉降、扬起、沉降往复交替循环,形成大气颗粒污染物,对人体和环境造成严重危害。杜佩轩等(2002)对于城市灰尘的对环境的影响归纳了五个“效应”,分别是:动力效应、地理效应、物质效应、循环效应及人体效应。也有研究者将灰尘中的重金属与土壤、河流底泥进行对比,

并计算富集系数, 评价街道灰尘对于水环境的影响 (Sutherland & Tolosa, 2000; Li X. et al., 2001; Rasmussen et al., 2001)。对于街道灰尘的毒性学研究也有所进展, 魏金枝等 (2002) 对哈尔滨街道扬尘的毒性研究发现: 街道灰尘可造成大鼠的肺及支气管组织损伤, 并具有致突变性。由于城市灰尘来源的复杂性及其在城市环境中所扮演的特殊角色, 对于灰尘中所含污染物对环境的危害和指示意义应该有进一步的评价和认识。

1.2.6 今后的研究展望

1.2.6.1 城市街道灰尘重金属在环境中随时间的变化规律

通过人工的清扫和降雨的冲刷, 能够去除掉大部分城市街道灰尘, 但只要天气晴朗或者变干燥, 灰尘就很容易再次发生沉降累积。到目前为止所开展的研究均是建立在认为城市街道灰尘具有稳定来源和沉降累积过程这一基础上, 不考虑灰尘中重金属的含量是否随时间变化。但街道灰尘中重金属的含量是否具有季节性变化, 或者受其它因素控制从而具有非季节性的时间变化规律还需要进一步探讨。

1.2.6.2 城市街道灰尘重金属在环境中的迁移转化机制

由于城市街道灰尘物质组成和来源的不确定性, 其在环境中迁移转化过程又受到多种环境因子的影响, 导致街道灰尘中重金属的含量、赋存形态均发生一定的变化, 从而引起街道灰尘中重金属生物有效性发生变化。Al-Chalabi & Hawker (1996) 开展了对澳大利亚 Brisbane 市三条主要交通道路上灰尘中铅的滞留及其交换行为的研究, 结果表明灰尘中的 Pb 主要以碳酸盐结合态存在, 而且主要吸附在粒径小于 $90\mu\text{m}$ 的颗粒上, 灰尘中的 Pb 与一些基本离子尤其是钙离子存在着离子交换作用, 导致灰尘的可交换离子减少、pH 和离子交换能力降低, 而可溶性离子却明显增加。Charlesworth 等 (1999) 研究发现街道灰尘在迁移转化过程中其重金属的赋存形态会随外界环境条件如 pH、氧化还原条件的改变而改变。总体来说, 关于街道灰尘中重金属在环境中的迁移交换行为的研究还比较少。

1.2.6.3 城市街道灰尘重金属的判源分析

街道灰尘种重金属来源非常复杂, 目前对于街道灰尘中重金属的判源分析还主要局限于定性的描述和统计学上的分析, 如何对其来源进行定量分析对于更进一步认识和控制灰尘中重金属污染是非常重要的。

1.2.6.4 城市街道灰尘毒理学研究

美国的流行病学研究表明: 人体吸入大气颗粒物会引起呼吸道炎症, 并导致婴儿早产死亡率增加。无处不在的灰尘也含有大量的细颗粒物, 灰尘在一定外动力下扬起, 很容易通过皮肤干沉降、呼吸道进入人体内, 对人的健康造成危害。目前对于灰尘的毒性研究还比较少, 在这方面还有很多工作可以做。

1.3 论文工作及创新点

1.3.1 论文工作内容

在国家自然科学基金重点项目“长江三角洲水土资源环境演变与调控研究”（批准号：49831070）和“长江口滨岸潮滩复杂环境条件下物质循环研究”（批准号：40131020）的资助下，本论文的研究工作始于 2002 年 11 月，采样工作主要包括郊区三个典型小城镇（分别是枫泾镇、松江新区和朱家角镇）街道灰尘的季节性采样、市区（外环线以内）街道灰尘网格布点法采样及郊区各城镇中心街道灰尘采样；共采集街道灰尘样品 394 个（包括平行样）；实验室分析了样品的 pH、粒度、有机质以及重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Fe、Mn、Zn 和 Pb 的含量及其赋存形态，共获得有效数据 3546 个。

在此基础上，本论文的工作内容主要包括以下五个方面：（1）分析了上海城市街道灰尘的基本物理化学性质，包括街道灰尘的 pH、有机质及其粒径分布特征；（2）分析了上海城市街道灰尘重金属的含量水平及其分布特征；（3）初步判别了上海城市街道灰尘重金属的来源；（4）分析了上海城市街道灰尘重金属的赋存形态及其生物有效性；（5）对上海城市街道灰尘重金属的污染现状及其生态风险进行了初步的评价。

1.3.2 论文的创新点

本论文的创新点主要表现在：（1）采用克里格插值法绘出上海市区街道灰尘中重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量的空间分布特征图；（2）开展了郊区三个典型小城镇街道灰尘重金属污染的季节性变化和空间分布特征研究；（3）对比研究了市区和郊区城镇中心街道灰尘重金属的赋存形态，并对上海城市街道灰尘重金属的生物有效性进行了初步探讨。

2 研究区概况

上海,简称沪,位于 $N31^{\circ}14'$, $E121^{\circ}29'$,它北界长江,东濒东海,南临杭州湾,西接江苏、浙江两省,面积 6340.5 km^2 ,其中陆地面积 6218.65 km^2 ,水面积 121.85 km^2 ,南北长约 120 km ,东西宽约 100 km 。上海地处长江三角洲东缘,位于我国南北海岸的中心,长江由此入海,交通便利,腹地广阔,地理位置优越,是一个良好的江海港口。

全市共辖 18 个区(黄浦、卢湾、徐汇、长宁、静安、普陀、闸北、虹口、杨浦、浦东新区、宝山、嘉定、闵行、松江、青浦、南汇、奉贤、金山),1 个县(崇明县)。据统计(许世远,2004),2003 年上海常住人口已达到 1700 万人,其中外环线以内的城区人口已接近 1000 万。

上海地区属北亚热带季风气候,光照充足,气候温和湿润,四季分明,春秋较短,冬夏较长。2003 年,全年平均气温 17.4°C ,日照 1699.8 小时,降雨量 931.2 mm 。全年 50%左右的雨量集中在 6 至 9 月的汛期,汛期有春雨、梅雨、秋雨三个雨期(许世远,2004)。上海市区人口众多,建筑密度大,能源消耗多,由此形成了热岛、干岛、湿岛、雨岛和浑浊岛等城市气候效应。市区气温各月均高于郊区,热岛以秋冬季为强,春夏两季为弱。干岛效应十分突出,市区月平均水汽压和相对湿度均明显低于郊区,市区还出现干岛、湿岛昼夜交替现象。城市“热岛”区上空的悬浮逆温层,不利于下层大气污染物的扩散,形成上海的城市“浑浊岛”,在市区工、商、交通及居民密集混杂区,空气污染较为严重,成为城市“浑浊岛”的中心。在 5~9 月汛期,市中心具有明显的雨岛特征,平均降水量 670 mm ,市郊接合部 650 mm ,郊区 630 mm 。

2.1 上海市能源结构

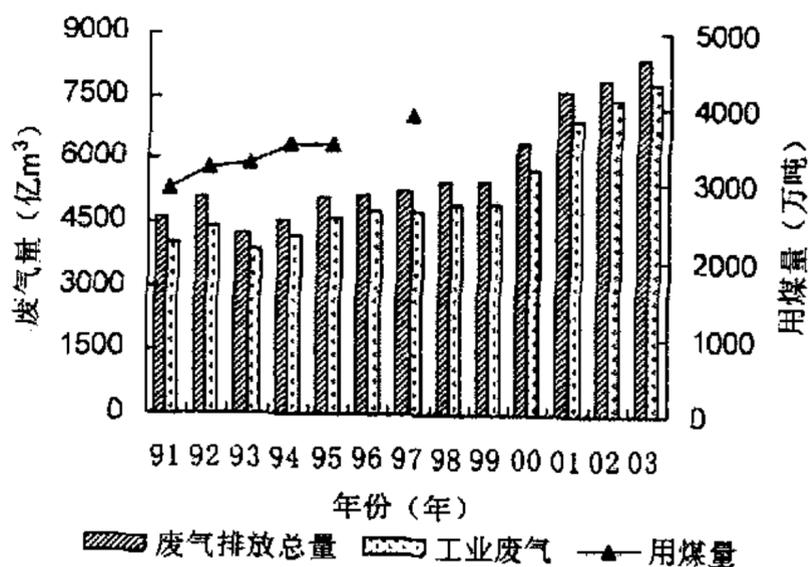


图 2-1 上海市历年废气排放量与用煤量

Fig. 2-1 the annual amount of waste gas emission and coal use in Shanghai

目前,上海的能源结构仍以煤为主(在能源结构中所占比重在 70%左右),随着经济的增长,用煤量也相应逐年增加(图 2-1)。据统计 1989 年的年耗煤量为 2416 万吨,1997 年上升到 3901.1 万吨;废气的排放总量也呈上升趋势,从 1989 年的 $3614.4\text{ 亿 m}^3/\text{a}$,上升到 2003 年的 $8391\text{ 亿 m}^3/\text{a}$,其中工业废气排放占了 92.9%。

近年来上海调整了产业结构,加强了城市基础设施的建设和环境建设,调整和改善能量结构,控制煤炭的消费量,广泛普及电能,提高了天然气等清洁能源的使用比例。城市大气颗粒物的主要污染源之一的家用煤球炉大幅度减少,煤气、液化石油气的用量与家庭用户数逐年增长(图 2-2,图 2-3),据统计,70 年代末,上海的煤气普及率仅为 40%,1990 年约为 60.5%,1997 年达到 92.0%。

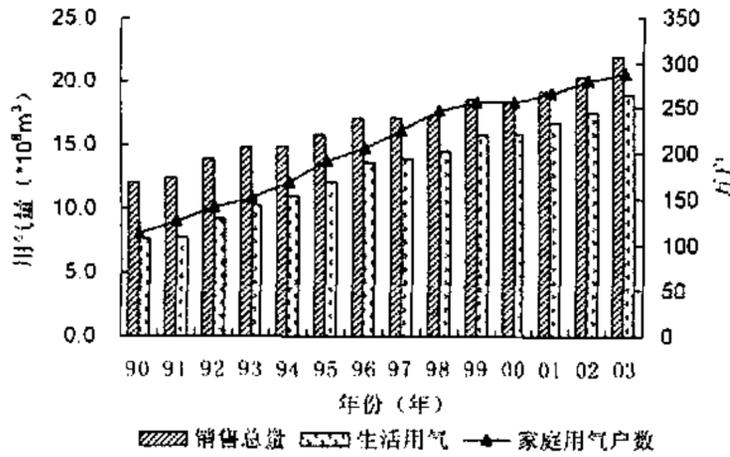


图 2-2 上海市历年煤气使用量及家庭用气户数

Fig. 2-2 the annual amount of gas use and the number of households with access to gas

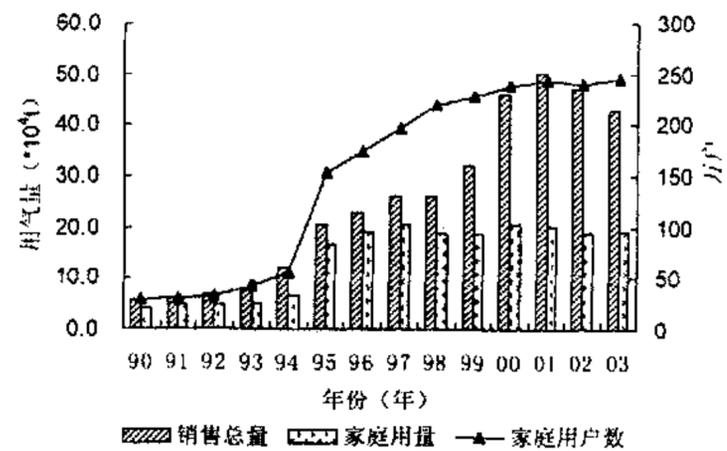


图 2-3 上海市历年液化石油气使用量及家庭用户数

Fig. 2-3 the annual amount of liquefied petroleum gas use and the number of households with access to it

目前上海市城市燃气基本是煤制气,由于人工煤制气在生产过程中污染严重、成本高,上海已决定不再新建煤制气厂,老煤制气厂设备退役后也不再重建,新增城市燃气需求将由天然气来补充。根据上海市政府的规划,到 2010 年举办世博会前,上海将基本实现以天然气为主的燃气体系。2004 开通“西气东输”后,上海的天然气使用量约为 10.6 亿立方米,估计 2005 年使用量达 20 亿立方米,在未来几年,还有成倍增长的趋势。

2.2 上海市机动车数量

随着城市的建设、经济的增长、人们生活水平的提高,上海市机动车*的保有量也迅速增长(图 2-4),70 年代,全市机动车仅增加 5 万辆;1985 年,上海市机动车保有量突破了 10 万辆;1990 年,又突破了 20 万辆;到 2003 年,达到 173.76 万辆,其中摩托车占 56.7%。与世界同类城市相

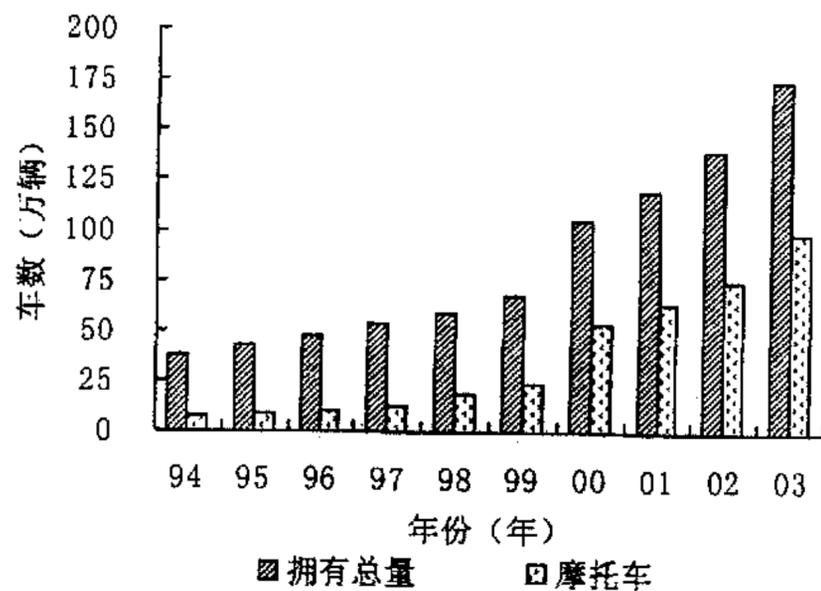


图 2-4 上海市历年民用车辆拥有量

Fig. 2-4 the annual number of civil motor vehicles in Shanghai

* 这里的机动车数量指民用车辆拥有量,包括民用汽车、轮胎式拖拉机、摩托车、载货挂车及其它机动车等车辆的拥有量。

比, 本市的机动车拥有量远未达到相应的等级标准, 因此, 机动车拥有量在今后的几年还有不断增加的趋势。

机动车排放的污染物主要有一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物、铅以及烟雾等, 其中尤以烟雾成分最为复杂, 其中不乏“三致”物质。一方面, 机动车尾气排放接近于人的呼吸带高度, 对人体危害较大, 而另一方面这些污染物极易吸附在街道灰尘中, 街道灰尘在一定的动力下(车辆行驶、风等)扬起, 对环境造成二次污染, 对人体健康构成威胁。

除机动车外, 燃油助动车的数量也在逐年上升, 据统计, 1995 年末上海市助动车已达到 30 多万辆, 目前拥有辆在 70 万辆左右。虽然助动车排气量比机动车小得多, 但据监测*, 绝大多数助动车排气浓度均已超出了现用测试仪器最高量程, 其浓度是一般机动车难以企及的。燃油助动车尾气排放对于环境和人体的危害也是不可忽视的。上海市于 2002 年 2 月开始, 燃油助动车将逐步置换成燃气助动车, 但要彻底实现助动车“油改气”还需要较长的过程。

2.3 上海市工业结构与布局

旧上海的工业布局混乱, 一些规模较大的企业分布在黄浦江、苏州河沿岸, 更多的小企业则混杂在居民区内。不少企业还以居民住宅作为厂房, 对城市环境和工业发展都很不利。从 1957 年开始, 上海市结合工业的调整改组, 在郊区开辟新工业区, 到 80 年代, 在近郊先后建立的工业区有漕河泾、彭浦、高桥、桃浦、周家渡、北新泾、长桥、五角场等 8 个, 在远郊建立的卫星城有闵行、金山卫、吴淞、吴泾、松江、嘉定、安亭等 7 个, 共有工业企业 1200 多个, 其中有不少大中型骨干企业的工业总产值约占全市工业总产值的四分之一。

进入 90 年代以来, 按照把上海建设成为国际大都市的要求, 上海工业布局又开始了新的大调整。总的调整目标是, 内环线以内以发展都市型工业为主, 内外环线之间发展都市型工业、高科技产业及配套工业, 外环线以外以发展钢铁、石化、汽车等产业为主, 逐步形成“三环”布局。1998 年, 由于乡镇工业的持续快速发展和市区工厂向外扩散, 地处郊区的企业数和工业总产值均已占到全市企业数和工业总产值的 70%, 上海工业的实力已经开始体现到郊区。

目前, 上海市的工业结构主要表现为以高科技工业、基础原材料工业、现代装备工业和都市型工业为重点领域, 电子信息业、汽车制造业、石油化工与精细化工制造业、精品钢材制造业、电站设备及大型机电产品制造业、生物医药制造业等为六大支柱工业。

2.4 上海郊区城镇建设与发展

2001 年 1 月 5 日, 上海市政府印发了《关于上海市促进城镇发展的试点意

* 参见《1991~1995 年度上海市环境质量报告书》。

见》，明确上海“十五”期间重点发展“一城九镇”，即重点建设松江新城，安亭、浦江、高桥、朱家角、奉城、罗店、枫泾、周浦和堡镇等 9 个中心镇。据此逐步改变上海市中心城区蔓延扩张、郊区分散布点的格局，构筑中心城—新城—中心镇—一般集镇梯度辐射、层次分明、各具特色、功效互补的城镇体系。

根据本课题组对上海郊区小城镇的环境状况调研结果表明：目前上海郊区小城镇环境普遍存在着河流水体污染严重、水体富营养化严重、路面扬尘污染严重等问题，乡镇企业所排放的废水、废气等污染物是造成小城镇环境恶化的主要原因。而随着郊区小城镇建设的加快，不可避免的会造成大面积土地裸露，建筑施工又会引起建筑扬尘，来回往返的施工车辆也会带来并扬起大量的尘土，由此必将导致小城镇扬尘污染的加剧。由于灰尘本身及其吸附的大量污染物直接或间接的对水环境、大气环境造成污染，对人体健康构成威胁，因此在小城镇的建设过程中应该加强对扬尘污染尤其是扬尘中污染物的监测和控制。

2.5 上海市大气环境质量状况

2.5.1 大气总悬浮颗粒物 (TSP)

上海市大气中的 TSP 浓度历年来呈明显的下降趋势，市区 TSP 浓度由 91 年的 0.301 mg/m^3 下降到 2000 年的 0.156 mg/m^3 ，全市 TSP 平均浓度由 91 年的 0.238 mg/m^3 下降到 2000 年的 0.154 mg/m^3 ，分别下降了 48.2% 和 35.3%。TSP 的区域分布差异不明显，即城区、郊区和郊县 TSP 浓度值差异较小，但在市区的徐家汇商贸交通稠密区有一个相对明显的高值区*。

2.5.2 降尘量

由于重视尘污染的防治，尤其是近几年来，上海市市政府一方面进一步改善城市基础设施，在各种城建项目不断增加之时，加强工地文明施工的各项措施，尽可能减少搬迁后土地裸露时间，并对建筑扬尘进行有效控制；另一方面工矿企业利用高新技术改变生产工艺等，因此，全市用煤量尽管年年增加，上海地区的降尘量却有很大幅度的降低（图 2-5），城区降尘量从 1991 年的 20.36 t/月.km^2 下降到 2002 年 9.02 t/月.km^2 ，全市平均降尘量从 1991 年的 17.23 t/月.km^2 下降到 2002 年的 8.34 t/月.km^2 ，分别下降了 55.7% 和 51.6%。

降尘污染的区域分布表现为城区>郊区>郊县，全市有多处降尘高浓度中心存在，且分布较散，特别是在黄浦江沿线的杨浦、黄浦、宝山及浦东一带均有大小不等的高浓度区域存在，这主要是受沿江分布的大型固定污染源如上钢三厂、南市电厂、闸北电厂、杨浦电厂的影响。另外，全市降尘污染总体上虽呈持续减轻的迹象，但局部地区，特别是浦东地区，由于近年来的开发建设导致该地区的降尘污染现状不容忽视，1995 年浦东地区的降尘量为 13.01 t/月.km^2 ，2000

* 参见《2000 年度上海市环境质量报告书》。

年降尘量达到 17.34 t/月.km²。

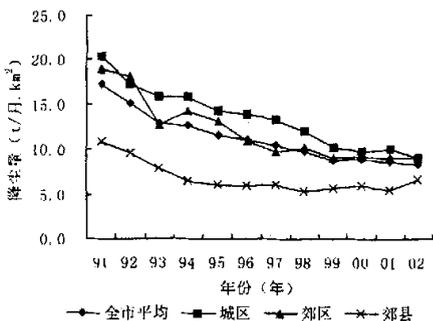


图 2-5 上海市历年大气降尘量的变化

Fig. 2-5 the annual change of atmospheric dust in Shanghai

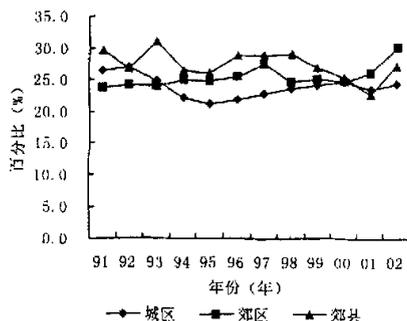


图 2-6 上海市历年大气降尘中可燃物百分含量

Fig. 2-5 the annual percentage content of combustible in atmospheric dust in Shanghai

降尘中可燃物主要来自燃料不完全燃烧而排出的含碳颗粒物,包括锅炉燃煤(油)和机动车尾气两部分,上海市城区、郊区、和郊县历年降尘中可燃物百分含量差别较小(图 2-6),因郊县的机动车流量相对较小,故可认为可燃物较多来源于燃煤烟尘,而城区和郊区中可燃物则更多地受机动车尾气排放地影响。

2.5.3 大气铅污染状况

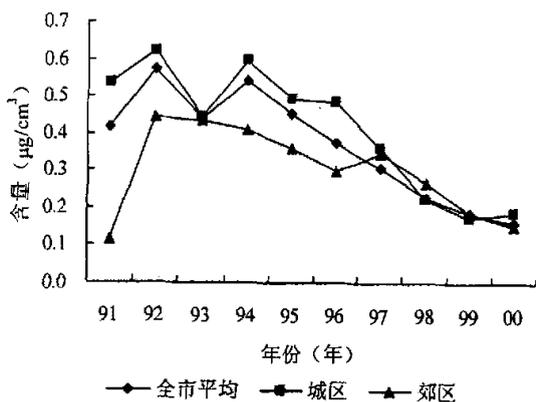


图 2-7 上海市历年大气铅含量变化图

Fig. 2-7 the annual change of atmospheric lead in Shanghai

上海地区大气铅含量从 92 年后整体呈下降趋势(图 2-7),1992 年城区和郊区大气铅含量分别为 0.622 和 0.441 µg/cm³,2000 年含量分别为 0.188 和 0.152 µg/cm³,分别下降了 69.8%和 65.5%,全市平均含量下降了 72.3%。以国家环境空气质量标准(GB3095-1996)中的年平均浓度限值 1.5 µg/cm³

来评判:上海市的大气铅含量无论是城区、郊区还是郊县均处于清洁水平。

上海地区大气中的铅污染同时收到汽车尾气和金属冶炼工业污染源的双重影响,位于交通商贸中心处的大气铅含量较高,金属冶炼工业集中的宝山区大气铅含量也较高,而住宅区大气铅含量相对较低;与郊区相比,城区大气铅的含量主要受汽车尾气排放的影响。

上海市从 1997 年底实施车用汽油的无铅化, 铅污染将得到较有效的控制。然而, 上海市的道路状况总体虽有所改善, 但较之机动车流量增加程度尚存在较大的差距, 加之大部分十字路口实施自动红、绿灯措施, 机动车处于怠速排放的情形随处可见(通常情况下, 机动车怠速状态下排放的废气污染物浓度是最高的)。陈长虹等(1997 年)对于上海市中心城区典型街道上机动车行驶工况的测量结果表明, 机动车在上海市中心城区典型街道上行驶时, 怠速时间占总运行时间的 35.1%, 加速时间占 27.0%, 减速时间占 24.1%, 匀速占 13.8%, 总体平均车速不足 10 km/h。因此, 在极端气象因素的不利影响下, 因机动车排气而导致的局部时间内较重的铅污染潜势随着机动车的增加将会逐年加剧, 前景不容乐观。

2.6 采样点的选取与概况

在分析了大量的背景资料和相关研究成果的基础上, 结合本研究的研究目的并充分考虑到研究的可行性, 我们选择了上海市区(即外环线以内区域)和郊区典型的三个小城镇(分别为枫泾镇、松江新区和朱家角镇)作为本文的主要研究对象, 同时选取了宝山区罗店镇、嘉定区嘉定镇、青浦区朱家角镇、松江区松江新区、金山区枫泾镇、闵行区吴泾镇、奉贤区南桥镇、浦东新区川沙镇以及南汇区惠南镇进行普查和对比研究(图 2-8)。

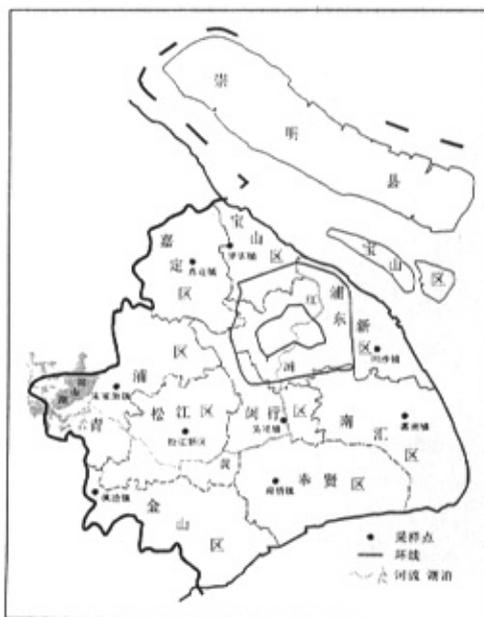


图 2-8 上海市采样点分布图

Fig. 2-8 the sketch map of the sampling sites in Shanghai

2.6.1 市区（外环线以内区域）概况与采样点分布

上海市外环线以内城区道路众多，交错密布，车流量较大且交通流量过于集中在核心区域和交通主干道。资料显示，内环线以内区域道路交通容量最小，仅占全市道路交通容量的 18%，但却承担了全市 1/3 的交通需求；中心城区内占道路总长约 20% 的快速路和主干道，集中了近 70% 的交通量。

交通量的过于集中导致了道路拥挤，车速慢。根据调查统计*，在早晚高峰时段，浦西中心区大约 42% 的干道处于有机状态；黄浦、静安两区，高峰时段平均行程车速已低于正常交通的临界点——15 km/h；被调查的 21 条道路中，接近 74% 的路段行程车速在 20 km/h 以下，处于时开时停状态，有 29% 的道路的行程车速低于 15 km/h，最低的路段仅 9 km/h。机动车在怠速状态下排放的污染物浓度是最高的，而市区车流量较大，尤其是在高峰时段，车辆经常处于怠速状态，排放出大量的污染物极易吸附在街道灰尘的细颗粒上，同时车辆时开时停也容易磨损车辆的轮胎、刹车装置以及路面，从而导致大量的重金属以及含重金属的物质进入到街道灰尘中，增加了街道灰尘中重金属的污染负荷。

为了进行市区街道灰尘重金属的空间分布特征分析，采用网格布点法（网格大小为 2.5 km×2.5 km），在每个网格内中心点附近的交通路口处（即街道红绿灯十字路口）路面上采集了街道灰尘样品（图 2-9）。



图 2-9 上海市区采样点分布图

Fig. 2-9 the sketch map of the sampling sites in Shanghai urban area

* 参见《2004 年上海城市综合交通发展报告》。

2.6.2 枫泾镇 (FJ) 概况与采样点分布

枫泾镇位于金山区西北部,北邻松江区和青浦区,西南与浙江嘉善县、平湖市接壤,为浙沪五县市水陆交通要道和物质集散地。全镇总人口 5 万,镇域总面积 54.33 km²。枫泾镇的发展方向是建设成为一个商贸集镇。

采样点主要分布在城镇中心及其周边乡村地区,在朱枫公路和亭枫高速公路等镇级公路上也采集了街道灰尘样(图 2-10)。

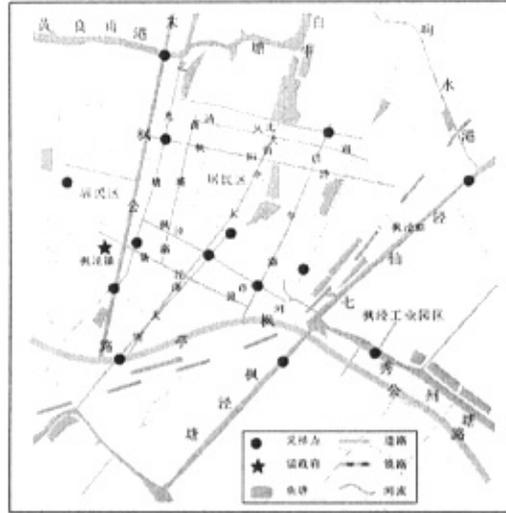


图 2-10 枫泾镇采样点分布图

Fig. 2-10 the sketch map of the sampling sites in Feng Jin Town

2.6.3 松江新区 (SJ) 概况与采样点分布

松江新区位于上海西南,中间以沪杭高速公路为界,分为新区和古城两个部分。松江新城示范区占地 22.4 km²,东边为景观河道,南边建设行政中心,北边建设大学城以及交通枢纽站。其中松江新城西南 1 km²将被建成具有英国特色的高档住宅区,老城则保留历史文化名镇的风貌,形成“一城两貌”。

采样点主要均匀分布在松江新区的新建成区和古城区的商业中心,同时采集了周边待开发区域内街道灰尘的样品(图 2-11)。

2.6.4 朱家角镇 (ZJJ) 概况与采样点分布

朱家角镇位于上海市青浦区,整个城镇总体规划用地 8.14 km²,其中 0.68 km²为古镇区,保持明清风格,而 3.5 km²的新镇区将体现具有中国特色的现代化风格。整个朱家角将以旅游为将来的定位。

采样点主要分布在朱家角镇的镇中心、旅游风景区、沪青平公路以及朱枫公路等镇级交通要道,另外在周边乡村地区的公路上也采集了街道灰尘的样品(图 2-12)。

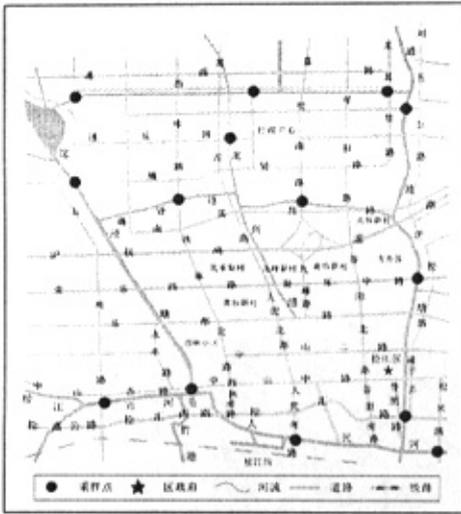


图 2-11 松江新区采样点分布图

Fig. 2-11 the sketch map of the sampling sites in Song Jiang New Area

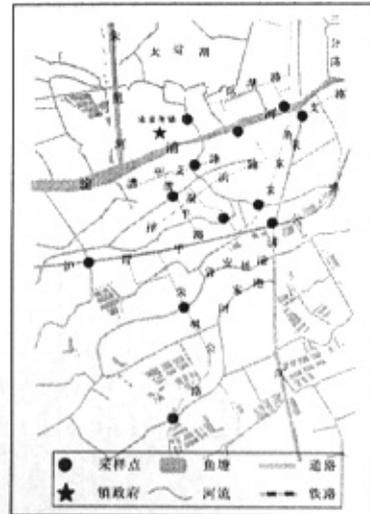


图 2-12 朱家角镇采样点分布图

Fig. 2-12 the sketch map of the sampling sites in Zhu Jia-jiao Town

2.6.5 其它小城镇概况

(1) 惠南镇：位于南汇区中部偏东，面积 31.4 km^2 ，人口 7.23 万，农业人口占 41%，有工厂企业 1700 多家。

(2) 罗店镇：位于宝山区西北部，历史上为太仓、嘉定、宝山地区的商品集散地，面积 24.1 km^2 ，人口 2.69 万，有工业企业 147 家。

(3) 吴泾镇：位于闵行区东南部，原为 1958 年建设的吴泾工业区，面积 11.55 km^2 ，人口 3.41 万人；有大中型企业 50 余家，以煤化、电化工业为主，有吴泾化工厂等。

(4) 嘉定镇：位于嘉定区中部，面积 19.93 km^2 ，人口 9.7 万，有工业企业 160 余家。

(5) 南桥镇：位于奉贤区中部偏西，镇区面积 6.5 km^2 ，人口 4.55 万人；有镇办工业企业 14 家。

(6) 川沙镇：位于浦东新区东南部，面积 18.08 km^2 ，人口近 6 万人，加上流动人口，人口总数超过 8 万人；有各类企业 254 家。

3 样品采集与实验分析

3.1 样品采集与处理方法

3.1.1 样品采集

分别于 2002 年 11 月（秋季）、2003 年 2 月（冬季）、2003 年 7 月（夏季）、2004 年 4 月（春季）^{*}，在天气保持晴朗干燥至少三天后，选择晴朗无风的天气，用塑料小刷子和小铲在枫泾镇、松江新区和朱家角镇的各采样点扫集了街道灰尘样品；为了进行小城镇与市区的对比，2003 年 7 月（夏季）还分别在市区的上海西站、中山北路、华师大校园、外滩、中山公园、人民广场、张江及静安寺等地点的主要街道上采集了街道灰尘样品。

2004 年 7 月（夏季），对上海市区（外环线以内区域）采用网格布点法布点（2.5km×2.5km），在每个网格内的中心点附近的交通路口处（即街道红绿灯十字路口）的路面上采集两个街道灰尘样品，同时分别在宝山区罗店镇、嘉定区嘉定镇、青浦区朱家角镇、松江区松江新区、金山区枫泾镇、闵行区吴泾镇、奉贤区南桥镇、浦东新区川沙镇以及南汇区惠南镇等城镇中心的街道路面上采集了三个街道灰尘样品。

每个采样点均用 GPS 定位，记录下各采样点的经度和纬度，并记录周围的社会特征和环境状况。样品采集后放入密实袋中，同时标记好采样的时间和地点。共采集街道灰尘样品 394 个（包括平行样）。

3.1.2 样品的处理方法

目前国内外的研究对于街道灰尘粒径的划分没有统一的标准，本文在参考国内外研究对于街道灰尘粒径选择的基础上（本论文 1.2.5.2），将粒径小于 500 μm 的颗粒物作为街道灰尘的初始样品，在实验操作中，也发现采集的街道灰尘样品均能通过 35 目（<500 μm ）的尼龙网筛，并且能有效的去除大的石块、树叶、烟头、头发等杂质；街道灰尘中重金属分析所选用的粒径主要采用 63 μm 以下和 125 μm 以下这两个粒径范围。按照《森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算 GB 7857-87》（中华人民共和国国家标准）方法的要求，将街道灰尘样品过 65 目（<250 μm ）的尼龙网筛后分析有机质。

样品采集回实验室后，在 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干后过 35 目（<500 μm ）的尼龙网筛，除去大的石块、树叶、烟头、头发等杂质，过筛后的样品作为街道灰尘的初始样品用密实袋保存，用以分析样品的 pH 和粒度；从街道灰尘样品中取一部分样品过 65 目（<250 μm ）的尼龙网筛，过筛后的灰尘样品用密实袋保存，用以分析有机质；枫泾镇、松江镇、朱家角镇三个小城镇四个季节的街道灰尘样品及 2003 年 7 月（夏季）市区街道灰尘样品过 240 目（<63 μm ）的尼龙网筛，过筛

^{*} 由于 2003 年春季发生非典疫情，采样无法进行，在 2004 年 4 月（春季）进行了样品补采。

后的样品用密实袋保存,用以分析重金属含量;外环线以内各采样点的样品以及各区小城镇的样品(即2004年7月份的所有样品)过120目($<125\mu\text{m}$)的尼龙网筛,过筛后的样品用密实袋保存,用以分析重金属的总量和赋存形态。

3.2 实验分析方法

3.2.1 样品 pH 的测定

过35目筛($<500\mu\text{m}$)后的街道灰尘样品与无二氧化碳的一级水按质量比1:2.5放于高型烧杯中混合,用玻璃棒剧烈搅动1~2min,静置30min后,用pH计测定样品的pH值。

3.2.2 样品的粒度分析

取适量的过35目筛($<500\mu\text{m}$)后的街道灰尘样品,放入50mL烧杯中,加入10mL 10%的 $(\text{NaPO}_4)_6$ 溶液,放在超声波仪中超声10min后,用LS 13 320型激光粒度仪测定街道灰尘样品的粒径分布特征。

3.2.3 样品有机质测定

用减量法称取0.1~0.5g过65目筛($<250\mu\text{m}$)的样品于硬质试管中,采用重铬酸钾—外加热法测定样品中的有机质,详细步骤参见《森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算 GB 7857-87》(中华人民共和国国家标准)。

3.2.4 样品重金属总量的消解

将所有过240目筛($<63\mu\text{m}$)和过120目筛($<125\mu\text{m}$)的街道灰尘样品,在通风橱内用酸溶法($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$)在电热板上加热消解,以备重金属总量分析,每批样品做一个试剂空白。其具体的消解步骤如下所示:

- (1) 用分析天平称取约0.500g过筛后的街道灰尘样品置于聚四氟乙烯杯中;
- (2) 加入10mL HNO_3 后将聚四氟乙烯杯放到通风状况良好的通风橱内的电热板上蒸干,在此过程中要经常轻轻摇动杯子,使沉积物颗粒与酸充分混合,并加快消解速度;
- (3) 向杯中依次加入15mL HNO_3 、3mL HClO_4 和10mL HF,轻轻摇动直到蒸干;
- (4) 向杯中加入5mL HF,轻轻摇动直到蒸干;
- (5) 若消解不完全,则重复步骤(4),直至沉积物变为白色胶块状,再加入1mL HClO_4 蒸至冒白烟;
- (6) 用2%的 HNO_3 溶洗残余物至50mL容量瓶中定容,所得溶液转移到聚乙烯塑料瓶中,低温保存。

3.2.5 样品重金属的形态提取

称取约1.000g过120目筛($<125\mu\text{m}$)的街道灰尘样品,采用改进的 Tessier 分级提取法(Tessier et al., 1979),依次提取重金属的可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,其分级提取所用试剂和条件如表3-1所

示。一共提取了 20 个街道灰尘样品重金属的赋存形态, 其中, 9 个为郊区城镇中心街道灰尘样品, 11 个为市区街道灰尘样品。

表 3-1 重金属形态分级提取所用试剂与条件

Tab.3-1 the reagent and conditions for the sequential extraction of the heavy metal speciation

| 形态 | 提取试剂 | 提取条件 |
|----------|--|--|
| 可交换态 | 10mL 1M MgCl ₂ (pH7.0) | 室温下振荡 4h, 离心 30min |
| 碳酸盐结合态 | 10mL 1M NaOAc(pH5.0) | 室温下振荡 5h, 离心 30min |
| 铁锰氧化物结合态 | 15mL 0.25M NH ₂ OH.HCl in 25%(v/v) HOAc (pH2.0) | 96℃水浴加热 6h, 间歇摇动, 离心 30min |
| 有机结合态 | 6mL 0.02M HNO ₃ +10mL 30%H ₂ O ₂ (pH2.0); 3mL 30% H ₂ O ₂ (pH2.0); 5ml 3.2M NH ₄ OAc in 20%(v/v)HNO ₃ | 85℃水浴加热 2h, 间歇摇动; 85℃水浴加热 3h, 间歇摇动; 振荡 30min, 离心 30min |
| 残渣态 | HNO ₃ -HF-HClO ₄ | 电热板加热消解 |

除残渣态外的各形态重金属经提取后, 离心分离出的上清液均小心转入 25mL 的比色管, 并加适量一级水重复洗涤沉淀两次, 分别离心后将上清液小心倒入比色管中, 加 HCl 酸化并定容; 残渣态经加热消解后定容到 50mL。所有定容好的样品均转入聚乙烯塑料瓶, 低温保存。

3.2.6 重金属的测定

所有经消解和提取后的样品, 用 Perkin Elmer 公司生产的 AANALYST 800 型原子吸收光谱仪火焰法测定样品中重金属 Cu、Zn、Cr、Ni、Fe、Mn 的含量和绝大部分样品重金属 Pb 的含量, Cd 和部分样品(低于火焰法检测限)的 Pb 采用石墨炉法测定。

3.2.7 实验室分析、测定质量控制

在测定所有样品的重金属含量时, 为检测实验分析的可靠性, 随即抽取了四个样品做五次重复实验, 其中 Cd、Fe、Mn、Zn 的相对标准偏差均小于 5%, Cu 和 Pb 的相对标准偏差均小于 10%, Cr 和 Ni 的相对偏差均小于 20%。此外同步分析了由国家地质实验测试中心生产的长江底部沉积物标准物质 GBW 07309 (GSD-9) 和土壤标准物质 GBW 07406(GSS-6), 测得各重金属的回收率列于表 3-2 中。

表 3-2 各重金属的平均回收率 (%)

Tab.3-2 the average recovery of each heavy metal (%)

| 标准物质 | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | Mn |
|-------|----|----|-----|----|-----|-----|----|
| GSD-9 | 96 | 61 | 103 | 95 | 109 | 104 | 95 |
| GSS-6 | \ | 54 | 92 | 91 | 95 | 103 | \ |

为减少实验误差,实验过程中所用试剂均为优级纯或分析纯,所有容器均在 10%的稀硝酸中浸泡 24h 以上,用自来水冲洗干净后再用一级水冲洗三遍,以减少污染。为减少试剂对测试结果的影响,在实验过程中,所有样品均做相应的试剂空白,将由试剂带来的实验误差降到最低限度。

AANALYST 800 型原子吸收光谱仪采用空气-乙炔火焰法,以氘灯作为背景校正,石墨炉以 Zeeman 效应作为背景校正。各测试元素标准溶液分别从国家标准物质研究中心和上海市环境监测技术装备有限公司购买得到,母液浓度为 100mg/L,根据样品中重金属含量范围及仪器本身的测试上限确定所需标液溶液浓度。在样品重金属元素测定的过程中,各元素的标准曲线的相关系数均在 0.999 以上。火焰法测试每个样品,仪器测试三次,相对标准偏差均小于 5%;石墨炉测试每个样品,仪器测试两次,相对标准偏差均小于 5%。每批样品(80 个)做一条标准曲线,每 20 个样品用一个位于标液中间的标准溶液做一次校正。

3.3 数据处理方法

本研究中,采样点示意图及部分图表采用 CorelDraw9.0 图像处理软件绘制而成,绝大部分图表用 Excel 2000、Origin6.0 等软件完成,上海市区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Zn、Pb 的空间分布图主要采用三维绘图软件 Surfer6.0 绘制而成,运用软件 SPSS11.5 对数据进行了处理和统计分析,其中包括对各因子进行的单因子方差分析、相关分析、主成分分析等。

4 上海城市街道灰尘的理化特性

4.1 城市街道灰尘的 pH 值

pH 是反映城市街道灰尘基本化学性质的指标之一。研究发现,随着土壤 pH 值的升高,土壤对重金属 Pb 的吸附能力增强;土壤中重金属 Cr 在 pH 介于 6.5~8.5 的条件下可由三价铬转化为生物毒性很强的六价铬(张辉等, 1997)。街道灰尘 pH 值的大小也会影响街道灰尘对重金属的吸附作用以及重金属赋存形态的变化(Al-Chalabi & Hawker, 1996)。街道灰尘的物质组成具有多源性的特点,含有碱性物质的大气颗粒物的沉降、老化的路面和城市建筑材料(如石灰粉)进入到街道灰尘中会导致街道灰尘 pH 的升高,因此街道灰尘 pH 一般高于同一区域土壤的 pH(Sutherland & Tolosa, 2000)。

4.1.1 市区街道灰尘的 pH 值

市区街道灰尘的 pH 值如表 4-1 所示,各区街道灰尘的平均 pH 值均较高,呈明显的碱性,其中,卢湾区街道灰尘的平均 pH 值最低,为 9.05,宝山区街道灰尘的平均 pH 值最高,为 10.15,整个市区街道灰尘 pH 的平均值为 9.76,范围为 7.86~12.45,明显高于上海市土壤 pH 值(pH 为 6.0~8.5)^{*1};各区街道灰尘 pH 值的区域变异系数较小,在 3%~11%之间。

表 4-1 市区街道灰尘的 pH 值

Tab. 4-1 the pH of street dust in Shanghai urban area

| 区 | 平均值 | 最小值 | 最大值 | 变异系数 |
|-------------------|-------|------|-------|------|
| 黄浦区 ^{*2} | 9.16 | / | / | / |
| 静安区 ^{*2} | / | / | / | / |
| 卢湾区 | 9.05 | 8.78 | 9.32 | 4% |
| 徐汇区 | 9.41 | 7.86 | 10.75 | 8% |
| 长宁区 | 9.46 | 8.31 | 10.76 | 7% |
| 普陀区 | 10.00 | 8.72 | 11.14 | 7% |
| 闸北区 | 9.56 | 8.46 | 10.11 | 5% |
| 虹口区 | 9.72 | 8.80 | 11.56 | 11% |
| 杨浦区 | 9.88 | 8.46 | 12.01 | 9% |
| 闵行区 | 9.54 | 9.12 | 9.90 | 3% |
| 宝山区 | 10.15 | 8.74 | 11.56 | 9% |
| 浦东新区 | 9.80 | 7.95 | 12.45 | 9% |
| 总计 | 9.76 | 7.86 | 12.45 | 8% |

*1 参见内部资料《上海市种植业区划》。

*2 由于样品量较少,不够 pH 的分析,静安区没有测试样品,黄浦区仅分析了一个样品。

对比内外环线间街道灰尘的平均 pH 值发现 (图 4-1), 内外环线间街道灰尘的平均 pH 值 (pH=9.80) 明显大于内环以内街道灰尘的平均 pH 值 (pH=9.29), 而浦西和浦东街道灰尘的平均 pH 值相差不大, 分别为 9.73 和 9.80。

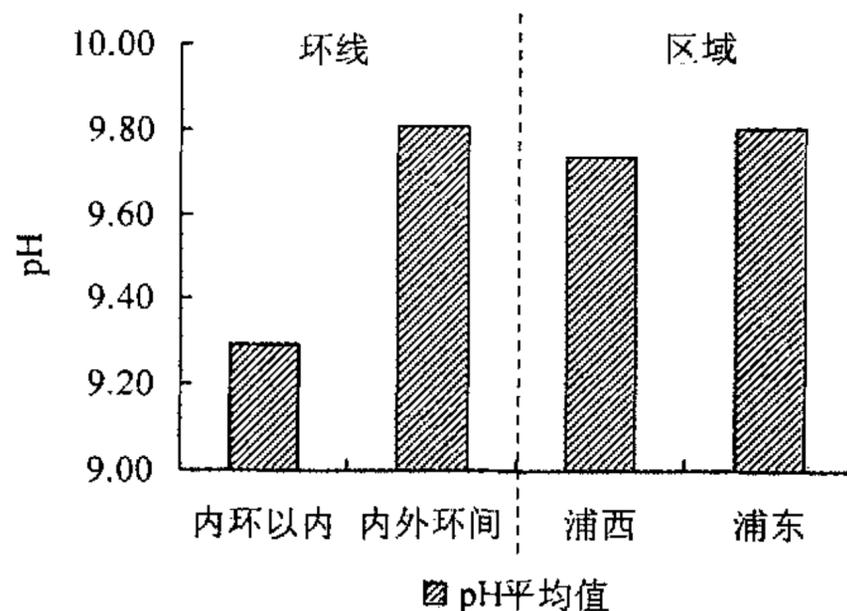


图 4-1 市区街道灰尘 pH 值比较

Fig. 4-1 the pH comparison of street dust in urban area of Shanghai

4.1.2 郊区各城镇中心街道灰尘的 pH 值

上海郊区各城镇中心街道灰尘的 pH 值的范围在 8.61~9.91 之间 (表 4-2), pH 的平均值为 9.29, 呈明显的碱性, 也明显高于上海市土壤 pH 值。样品的区域变异系数均在 5% 以下 (除朱家角镇为 8%)。

表 4-2 郊区各城镇中心街道灰尘 pH 值

Tab. 4-2 the pH of street dust in each town's center of Shanghai suburban area

| 区名 | 镇名 | pH | 变异系数 |
|------|------|------|------|
| 宝山区 | 罗店镇 | 9.44 | 5% |
| 嘉定区 | 嘉定镇 | 9.14 | 5% |
| 青浦区 | 朱家角镇 | 9.20 | 8% |
| 松江区 | 松江镇 | 9.52 | 4% |
| 金山区 | 枫泾镇 | 9.91 | 4% |
| 闵行区 | 吴泾镇 | 9.26 | 1% |
| 奉贤区 | 南桥镇 | 9.06 | 4% |
| 南汇区 | 惠南镇 | 9.44 | 3% |
| 浦东新区 | 川沙镇 | 8.61 | 5% |
| | 平均值 | 9.29 | — |

4.1.3 小城镇街道灰尘 pH 值的季节变化

三个小城镇枫泾镇 (FJ)、松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘 pH

均表现为：春季 > 夏季（图 4-2）。夏季枫泾镇街道灰尘平均 pH 值为 9.07（范围 8.54~10.35），春季平均 pH 值为 9.54（范围 8.51~10.34）；夏季松江新区街道灰尘平均 pH 值为 9.33（范围 8.70~10.81），春季平均 pH 值为 9.76（范围 9.17~10.21）；夏季朱家角镇街道灰尘平均 pH 值为 9.47（范围 8.57~11.37），春季平均 pH 值为 9.58（范围 8.41~10.84）；夏季市区平均 pH 值为 9.40（范围 8.92~10.76）。

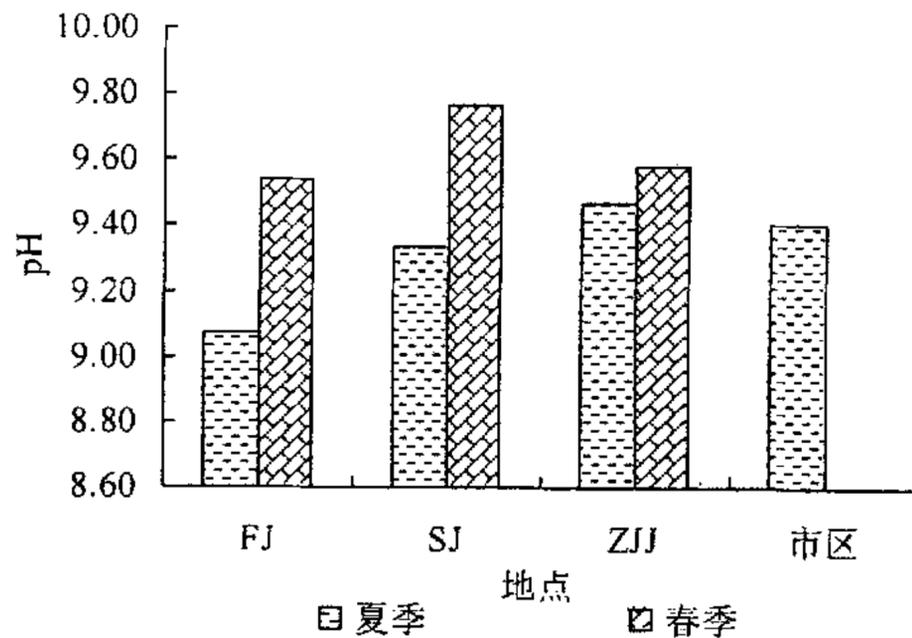


图 4-2 夏季、春季小城镇和市区街道灰尘的 pH 值

Fig. 4-2 the pH of the street dust in towns and urban area of Shanghai in summer and spring

枫泾镇街道灰尘的 pH 值在夏季、春季均为最低（图 4-2）；夏季朱家角镇街道灰尘的 pH 值最高，市区街道灰尘的 pH 值与朱家角相差不大；春季松江新区街道灰尘的 pH 值最高。

4.1.4 讨论

由上述分析，上海城市街道灰尘的平均 pH 值为 9.52，范围在 7.86~12.45 之间，呈碱性，且明显高于上海市土壤 pH 值，其中，市区街道灰尘的 pH 值均明显高于郊区各城镇中心街道灰尘的 pH 值，市区内外环间街道灰尘的 pH 值明显高于内环线以内街道灰尘的 pH 值，浦东和浦西街道灰尘的 pH 值无明显差别。

上海城市街道灰尘较高的 pH 值说明了街道灰尘的 pH 除了受到城市土壤的影响外，更多的受到灰尘中碱性物质的影响，这些碱性物质包括大气颗粒物中碱性物质的沉降、路面磨损后所产生的细小颗粒以及风化剥落后进入到街道灰尘中的建筑表面材料（如含石灰的涂料）。在采样中，我们也发现有从建筑表面脱落的涂料被车辆行驶或人们行走碾碎后，以较细的白色颗粒进入到街道灰尘中。上海市区有着较大的车流量，建筑密度大，大气颗粒物和降尘污染均较郊区严重，路面的磨损和建筑受腐蚀的强度均大于郊区各城镇，街道灰尘中含有较多的碱性物质，从而导致了市区街道灰尘 pH 值明显高于郊区各城镇。内外环间建筑活动的强度大于内环以内区域，大量的含碱性物质的建筑材料进入到街道灰尘中，导

致内外环间街道灰尘的 pH 值大于内环以内区域。

上海地区夏季降雨较多,且酸雨频率较高,多年降雨 pH 平均值为 5.40,酸雨平均发生频率为 19.1% (邓焕广等, 2004)。酸雨可与大气颗粒物中的碱性物质、土壤中的盐基离子以及路面灰尘中的碱性物质发生中和作用(Lars 等, 1997),春季降雨量少,且酸雨出现较少,街道灰尘的滞留时间较长,易于吸附大气中的碱性物质,从而导致春季街道灰尘 pH 高于夏季街道灰尘 pH。

4.2 城市街道灰尘有机质的含量水平

国内外对于街道灰尘有机质的研究较少 (Al-Chalabi & Hawker, 1996; Fergusson & Ryan, 1984; Hildemann et al., 1991; Rogge et al., 1993; Sutherland et al., 2004; Xie et al., 2000)。街道灰尘中的有机质可以吸附重金属,如重金属 Pb 易与腐殖质络合形成稳定的 Pb-有机复合物 (刘云燕等, 1998)。街道灰尘还是城市大气中有机物颗粒的一个重要来源 (Hidemann et al., 1991)。Glikson 等 (1995) 发现街道灰尘中的有机成分对于哮喘病患者有着重要的健康指示意义。因此,研究街道灰尘有机质的含量有着重要的环境意义 (Xie et al., 2000)。

4.2.1 市区街道灰尘有机质的含量水平

如表 4-3,市区街道灰尘中有机质含量的平均值为 5.9%,位于内环线以内的黄浦区、卢湾区 (除静安区) 街道灰尘中有机质含量高于内外环线间闵行区、宝山区等街道灰尘中有机质的含量,对比内外环线内街道灰尘中有机质的平均含量 (图 4-3),也发现内环以内街道灰尘的有机质平均含量 (为 8.0%) 明显高于内外环间街道灰尘有机质平均含量 (为 5.6%)。各区街道灰尘有机质含量的区域变异系数较大,在 20%~50%之间,说明街道灰尘有机质含量的空间分布差异较大。

表 4-3 市区街道灰尘有机质含量(%)

Tab. 4-3 the content of organic matter in street dust of Shanghai urban area (%)

| 区 | 平均值 | 几何平均值 | 范围 | 变异系数 |
|------|-----|-------|----------|------|
| 黄浦区 | 9.5 | 9.4 | 8.1~10.9 | 21% |
| 静安区 | 2.9 | / | / | / |
| 卢湾区 | 8.4 | 8.3 | 6.9~10.0 | 26% |
| 徐汇区 | 6.7 | 6.3 | 3.3~11.7 | 36% |
| 长宁区 | 5.2 | 4.9 | 2.4~8.8 | 33% |
| 普陀区 | 6.7 | 6.3 | 3.1~10.5 | 34% |
| 闸北区 | 7.6 | 7.0 | 3.5~12.3 | 40% |
| 虹口区 | 7.8 | 7.2 | 4.1~12.9 | 44% |
| 杨浦区 | 5.0 | 4.4 | 1.3~9.3 | 45% |
| 闵行区 | 4.3 | 4.2 | 3.0~5.6 | 20% |
| 宝山区 | 5.9 | 5.1 | 1.6~10.7 | 50% |
| 浦东新区 | 5.3 | 4.8 | 1.9~14.7 | 50% |
| 总计 | 5.9 | 5.3 | 1.3~14.7 | 46% |

与内外环间街道灰尘有机质平均含量具有明显的差异不同,浦东、浦西街道灰尘有机质的平均含量相差不大(图 4-3),浦西略高,为 6.2%,浦东为 5.3%。

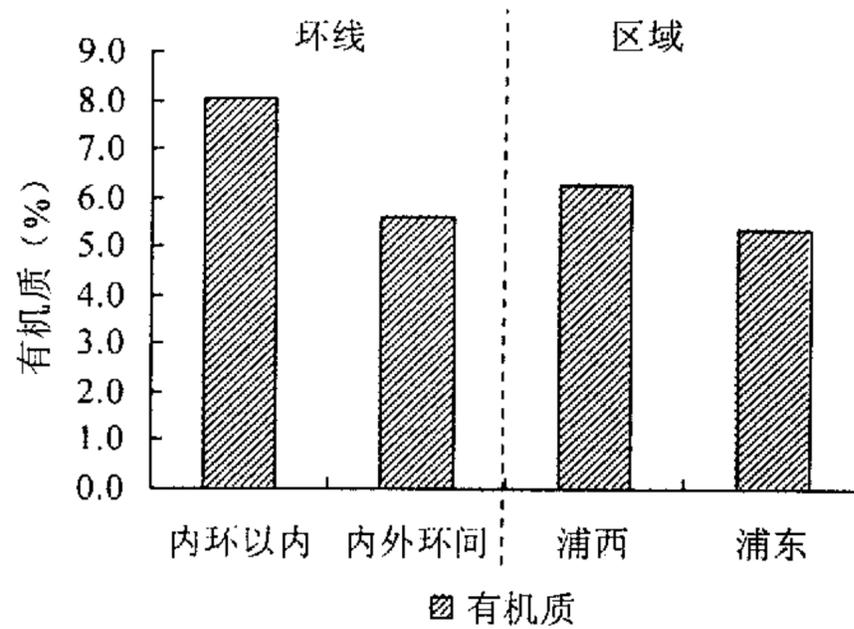


图 4-3 市区街道灰尘有机质含量比较

Fig. 4-3 the comparison of organic matter content in street dust of Shanghai urban area

4.2.2 郊区各城镇中心街道灰尘有机质的含量水平

如表 4-4 所示,郊区各城镇中心街道灰尘有机质含量均较高,总体平均值为 6.6%,其中,枫泾镇街道灰尘中有机质含量最小,为 3.1%,罗店镇街道灰尘有机质含量最高,为 11.5%。每个城镇中心三个采样点街道灰尘中有机质含量的区域变异系数较大(除闵行区吴泾镇为 8%),范围在 24%~79%之间,说明同一城镇中心区域街道灰尘有机质受具体采样环境的影响较大,导致其含量的空间差异性较大。

表 4-4 郊区各城镇中心街道灰尘有机质含量(%)

Tab. 4-4 the organic matter content in street dust in each town's center of Shanghai suburban area

| 区名 | 镇名 | 平均值 | 几何平均值 | 变异系数 |
|------|------|------|-------|------|
| 宝山区 | 罗店镇 | 11.5 | 11.3 | 24% |
| 嘉定区 | 嘉定镇 | 6.9 | 6.5 | 39% |
| 青浦区 | 朱家角镇 | 5.5 | 5.2 | 43% |
| 金山区 | 枫泾镇 | 3.1 | 2.5 | 79% |
| 松江区 | 松江镇 | 5.1 | 5.0 | 26% |
| 闵行区 | 吴泾镇 | 8.2 | 8.2 | 8% |
| 奉贤区 | 南桥镇 | 6.2 | 6.0 | 28% |
| 南汇区 | 惠南镇 | 6.2 | 5.8 | 40% |
| 浦东新区 | 川沙镇 | 6.3 | 6.0 | 35% |
| | 平均值 | 6.6 | 6.3 | |

4.2.3 小城镇街道灰尘有机质含量的季节变化

总体来说,三个小城镇在夏季和春季街道灰尘中有机质的平均含量相差不大(图 4-4)。枫泾(FJ)和松江(SJ)均表现为夏季>春季。夏季枫泾镇街道灰尘中有机质的平均含量为 3.2%,范围在 0.9%~7.2%之间,春季有机质平均含量为 2.7%,范围在 1.0%~5.8%之间;夏季松江新区街道灰尘中有机质平均含量为 3.8%,范围在 1.1%~7.5%之间,春季有机质平均含量为 3.5%,范围在 2.0%~6.5%之间;朱家角镇街道灰尘中有机质平均含量表现为春季略高于夏季,夏季有机质平均含量为 3.6%,范围在 1.3%~6.0%之间,春季平均含量为 3.9%,范围在 2.0%~8.2%之间;夏季市区街道灰尘样品中有机质的平均含量为 6.6%,范围在 2.9%~9.2%之间,明显高于三个小城镇街道灰尘中有机质的平均含量,分别约是枫泾、松江和朱家角的 2.1 倍、1.7 倍和 1.8 倍。

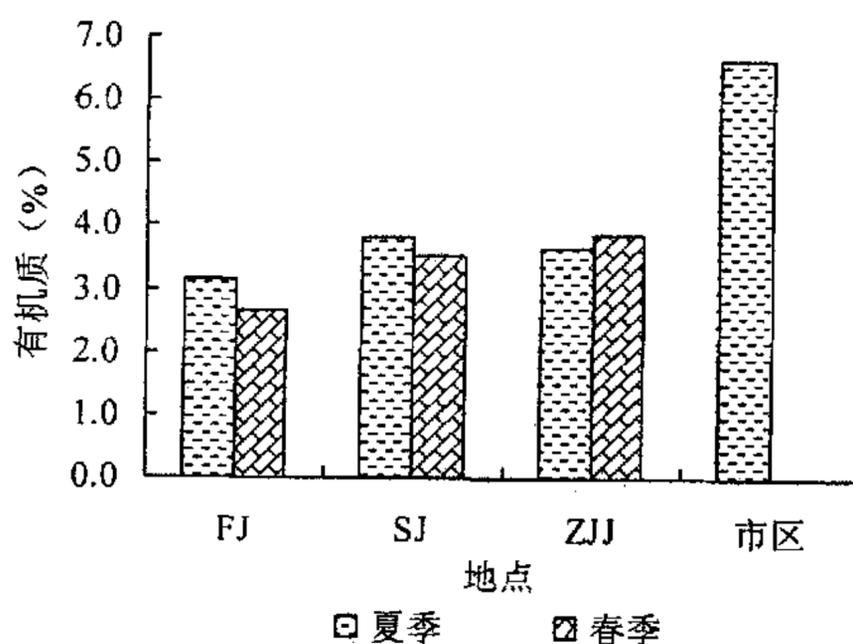


图 4-4 夏季、春季上海小城镇和市区街道灰尘有机质含量

Fig. 4-4 the organic matter content in street dust of towns and urban area of Shanghai in summer and spring

4.2.4 讨论

Fergusson & Ryan (1984) 研究发现,不同类型城市街道灰尘有机质含量在 3.5%~18.3%; Xie 等 (2000) 研究表明,英国利物浦市街道灰尘有机质平均含量为 4%,范围在 1.0%~10.1%。Al-Chalabi & Hawker (1996) 报道了澳大利亚布里斯班市主要交通要道街道灰尘有机质的平均含量为 4.1%。本文研究结果表明,上海城市街道灰尘有机质的平均含量较高,市区和郊区城镇中心街道灰尘有机质的含量分别为 5.9%和 6.6%,其范围分别为 1.3%~14.7%和 3.1%~11.5%。有机质含量的空间分布差异较大。虽然市区街道灰尘有机质的平均含量小于郊区城镇中心街道灰尘有机质的平均含量,但内环以内街道灰尘有机质的平均含量(为 8.0%)明显高于城镇中心街道灰尘有机质的平均含量;从三个小城镇街道灰尘有

机质含量的季节变化也发现,上海市区有机质的平均含量明显高于郊区城镇街道灰尘有机质的含量。

Xie 等(2000)对比了利物浦市主要交通要道(major roads)和次要道路(minor roads)上街道灰尘有机质的含量,发现虽然主要交通要道街道灰尘有机质的含量(为 4.1%)高于次要道路(为 3.6%),但通过 T 检验发现两者之间并无显著性差别(在 0.05 概率水平上),说明汽车尾气排放并不是街道灰尘有机质的主要贡献者;通过采样时的定性观察和实验室内借助显微镜观察发现街道灰尘中含有土壤颗粒、风化的建筑材料、植物的残体以及城市垃圾,这些物质可能是街道灰尘中有机质的主要来源。本文在样品采集、处理和分析的过程中,也观察到街道灰尘中含有土壤颗粒、建筑表面老化脱落的材料、植物残体以及城市垃圾,颜色较黑的样品有机质含量高于偏黄色样品有机质的含量。市区(尤其是内环线以内区域)以及郊区各城镇中心车流量较大,人口密集,街道灰尘中有机质含量较高,可能主要是来源于汽车尾气排放和城市垃圾。小城镇街道灰尘中有机质含量可能主要是来源于土壤,尤其是城镇周边乡村地区,有机质含量较低。

4.3 城市街道灰尘的粒径分布特征

粒度是表征颗粒物行为最主要的参数,颗粒物的全部性质都与粒径有关,而某些性质则非常强烈的依赖于粒度(杜佩轩等,2002)。细颗粒表面积大、吸附力强,从而导致街道灰尘中重金属含量随粒径的减小而增加(Al-Rajhi et al., 1996)。街道灰尘的粒径分布一般服从对数正态分布(Ball et al., 1998),但也有研究(韩永明等,2003;邱洪斌等,2002;Sutherland et al., 2004;Al-Chalabi & Hawker, 1996)发现街道灰尘的粒径分布具有非正态性和多峰性,且主要以砂粒为主。研究表明(De Miguel et al., 1997;Lisiewicz et al., 2000;Nicholson, 1988;Sehmel, 1980):粒径小于 $125\mu\text{m}$ 的颗粒容易吸附在皮肤上,并更易被胃酸溶解,从而被人体吸收;而粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒容易在一定的动力条件下(如风、车辆行驶)可以悬浮方式进入大气并长期滞留;粒径小于 $66\mu\text{m}$ 的街道灰尘在微风的作用下很容易扬起,是城市大气颗粒污染物的主要来源,一般在雨水或静风下才会降落到地表。

4.3.1 市区街道灰尘的粒径分布特征

如表 4-5,市区街道灰尘的平均粒径和中值粒径分别为 $146.3\mu\text{m}$ 和 $112.6\mu\text{m}$,各区街道灰尘的平均粒径范围在 $106.5\sim 170.6\mu\text{m}$ 之间,变异系数为 11.8%,中值粒径范围在 $48.2\sim 143.0\mu\text{m}$ 之间,变异系数为 21.7%。总体来说,各区街道灰尘粒径分布较为一致,粒径分布曲线表现为非正态性和多峰性。粉沙级以下($<63\mu\text{m}$)的颗粒平均含量为 34.3%,范围在 24.5~56.8%之间;粉沙级以上($>63\mu\text{m}$)按粒径 125、250 和 $500\mu\text{m}$ 划分为三个等级,前两个等级粒径的颗粒

平均含量相差不大, 250~500 μm 等级粒径的颗粒平均含量相对较少, 为 18.3%。从粒径的累积百分比含量来看, 125 μm 以下的颗粒平均含量占到一半以上, 为 55.0%; 250 μm 以下的颗粒平均含量占到 78.3%, 高出西安市街道灰尘中该粒径范围的平均含量近 18 个百分点 (杜佩轩等, 2002)。

表 4-5 市区街道灰尘的粒径分布

Tab. 4-5 the grain size distribution of street dust in Shanghai urban area

| 区名 | 平均粒径 (μm) | 中值粒径 (μm) | <63 μm (%) | 63~125 μm (%) * | 125~250 μm (%) * | 250~500 μm (%) * |
|------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 黄浦区 | 151.3 | 120.8 | 26.2 | 25.6 (51.8) | 27.1 (78.9) | 18.3 (97.1) |
| 静安区 | 106.5 | 48.2 | 56.8 | 12.3 (69.1) | 14.4 (83.5) | 14.7 (98.1) |
| 卢湾区 | 136.2 | 87.2 | 40.5 | 19.7 (60.1) | 19.4 (79.5) | 16.0 (95.4) |
| 徐汇区 | 129.1 | 94.6 | 38.8 | 22.4 (61.2) | 21.0 (82.2) | 14.3 (96.5) |
| 长宁区 | 149.5 | 103.7 | 37.6 | 19.8 (57.4) | 21.0 (78.4) | 16.7 (95.1) |
| 普陀区 | 151.8 | 99.0 | 38.2 | 21.2 (59.4) | 19.5 (78.8) | 15.1 (93.9) |
| 闸北区 | 141.8 | 108.3 | 34.3 | 22.8 (57.1) | 22.2 (79.3) | 17.5 (96.8) |
| 虹口区 | 168.0 | 138.2 | 26.4 | 20.4 (46.8) | 26.7 (73.5) | 22.9 (96.4) |
| 杨浦区 | 155.8 | 128.4 | 27.3 | 23.4 (50.7) | 26.2 (76.9) | 20.2 (97.1) |
| 闵行区 | 126.6 | 97.3 | 38.9 | 21.2 (60.1) | 21.8 (82.0) | 16.0 (98.0) |
| 宝山区 | 170.6 | 143.0 | 24.5 | 20.5 (45.0) | 28.2 (73.2) | 23.3 (96.5) |
| 浦东新区 | 143.9 | 114.2 | 34.8 | 19.6 (54.5) | 23.8 (78.3) | 19.1 (97.4) |
| 平均值 | 146.3 | 112.6 | 34.3 | 20.8 (55.0) | 23.3 (78.3) | 18.3 (96.7) |

* 括号内表示粒径的累积百分比含量。

比较不同环线间和不同区域间街道灰尘的粒径分布发现 (表 4-6): 内环以内和内外环间街道灰尘的平均粒径和中值粒径无显著差别, 各粒径范围之间颗粒的百分比含量也无显著差别; 浦西和浦东街道灰尘的粒径分布也无显著差别。

表 4-6 市区街道灰尘粒径分布比较

Tab.4-6 the grain size distribution comparison of street dust in Shanghai urban area

| | 平均粒径 (μm) | 中值粒径 (μm) | <63 μm (%) | 63-125 μm (%) * | 125-250 μm (%) * | 250-500 μm (%) * |
|------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 内环以内 | 151.7 | 104.4 | 35.0 | 21.2 (56.2) | 21.6 (77.8) | 17.2 (95.0) |
| 内外环间 | 145.6 | 113.6 | 34.2 | 20.7 (54.9) | 23.5 (78.4) | 18.5 (96.9) |
| 浦西 | 148.0 | 111.5 | 33.9 | 21.5 (55.4) | 23.0 (78.4) | 17.8 (96.1) |
| 浦东 | 143.9 | 114.2 | 34.8 | 19.6 (54.5) | 23.8 (78.3) | 19.1 (97.4) |

* 括号内表示粒径的累积百分比含量。

4.3.2 郊区各城镇中心街道灰尘的粒径分布特征

如表 4-7, 郊区各城镇中心街道灰尘的平均粒径和中值粒径分别为 $170.7\mu\text{m}$ 和 $161.1\mu\text{m}$, 明显高于市区街道灰尘的平均粒径和中值粒径。各城镇中心街道灰尘的平均粒径的范围在 $143.7\sim 201.5\mu\text{m}$ 之间, 变异系数为 11.1%, 中值粒径的范围在 $121.1\sim 219.8\mu\text{m}$ 之间, 变异系数为 22.7%。

各城镇中心街道灰尘的粒径分布较为一致, 粒径分布曲线表现为不规则性, 既有单峰正态分布, 也有双峰和多峰非正态分布。由表 4-7 可见, 粉沙级以下 ($<63\mu\text{m}$) 的颗粒平均含量为 24.7%, 范围在 16.3~31.7%之间, 明显小于市区街道灰尘该粒径范围的含量 (表 4-5); 粉沙级以上 ($>63\mu\text{m}$) 同样按粒径 125、250 和 $500\mu\text{m}$ 划分为三个等级, 粒径在 $63\sim 125\mu\text{m}$ 之间的颗粒平均含量明显低于粒径在 $125\sim 125\mu\text{m}$ 和 $250\sim 500\mu\text{m}$ 之间的颗粒含量, 也小于市区同一粒径范围颗粒的含量。从粒径的累积百分比含量来看, $125\mu\text{m}$ 以下的颗粒平均含量为 43%, $250\mu\text{m}$ 以下的颗粒平均含量占到 71.7%, 均小于市区同一粒径范围的颗粒含量; 粒径在 $250\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 之间的颗粒平均含量占到 24.8%, 明显大于市区该粒径范围内的颗粒含量。

表 4-7 郊区各城镇中心街道灰尘的粒径分布

Tab. 4-7 the grain size distribution of street dust in each town's center of Shanghai suburban area

| 区名 | 城镇 | 平均粒径 (μm) | 中值粒径 (μm) | $<63\mu\text{m}$ (%) | $63\sim 125\mu\text{m}$ (%) * | $125\sim 250\mu\text{m}$ (%) * | $250\sim 500\mu\text{m}$ (%) * |
|------|------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 宝山区 | 罗店镇 | 201.5 | 184.0 | 16.3 | 18.5 (34.8) | 31.1 (65.9) | 29.6 (95.4) |
| 嘉定区 | 嘉定镇 | 143.7 | 122.7 | 31.7 | 19.3 (51.0) | 28.2 (79.2) | 19.3 (98.5) |
| 青浦区 | 朱家角镇 | 157.0 | 183.8 | 26.0 | 15.2 (41.2) | 30.4 (71.6) | 25.6 (97.2) |
| 松江区 | 松江新区 | 193.0 | 219.8 | 21.3 | 13.0 (34.3) | 28.9 (63.2) | 32.4 (95.6) |
| 金山区 | 枫泾镇 | 181.6 | 201.2 | 23.3 | 14.0 (37.3) | 29.1 (66.3) | 30.3 (96.7) |
| 闵行区 | 吴泾镇 | 151.2 | 121.1 | 29.2 | 22.1 (51.3) | 26.4 (77.7) | 19.9 (97.6) |
| 奉贤区 | 南桥镇 | 172.1 | 142.8 | 24.3 | 21.2 (45.4) | 27.2 (72.6) | 23.9 (96.5) |
| 南汇区 | 惠南镇 | 169.0 | 141.8 | 23.7 | 21.5 (45.2) | 28.7 (73.9) | 22.6 (96.5) |
| 浦东新区 | 川沙镇 | 167.6 | 133.0 | 26.2 | 20.9 (47.1) | 28.2 (75.2) | 19.4 (94.7) |
| | 平均值 | 170.7 | 161.1 | 24.7 | 18.4 (43.0) | 28.7 (71.7) | 24.8 (96.5) |

* 括号内表示粒径的累积百分比含量。

4.3.3 小城镇街道灰尘粒径分布特征的季节变化

如图 4-5 所示, 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘的平均粒径表现为: 夏季明显大于春季, 而松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘的平均粒径均表现为夏季略大于春季, 夏、春两季相差不大。分别对三个小城镇街道灰尘的平均粒径做季节

性单因子方差分析发现,枫泾镇街道灰尘的粒径具有显著性季节变化,而松江新区和朱家角镇街道灰尘无明显的季节变化。夏季枫泾镇街道灰尘的平均粒径为 $202.9\mu\text{m}$, 范围在 $134.6\sim 242.1\mu\text{m}$ 之间, 而春季平均粒径为 $146.5\mu\text{m}$, 范围在 $60.6\sim 223.5\mu\text{m}$ 之间。

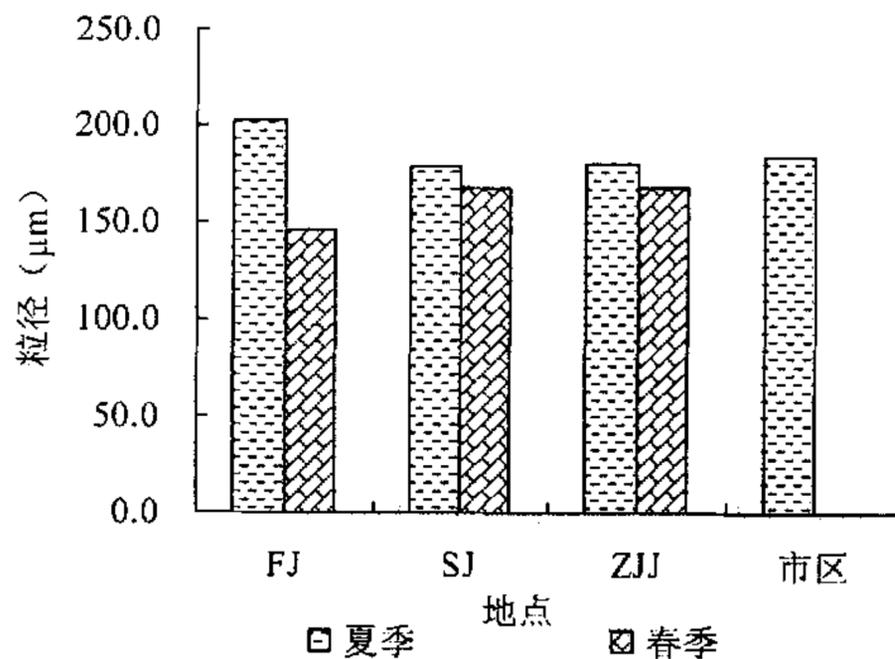


图 4-5 夏季、春季小城镇和市区街道灰尘的平均粒径

Fig. 4-5 the average grain size of the street dust in towns and urban area in summer and spring

三个小城镇街道灰尘的粒径分布具有一致性(表 4-8), 平均粒径、中值粒径以及各粒径范围的百分比含量均无显著性差异; 小城镇街道灰尘的粒径分布曲线比较规则, 主要表现为单峰正态分布和双峰分布。与市区对比发现, 小城镇和市区街道灰尘的粒径分布无显著差别, 但市区街道灰尘的粒径分布曲线不规则, 主要表现为非正态和多峰分布。

表 4-8 小城镇和市区街道灰尘的粒径分布

Tab. 4-8 the grain size distribution of street dust in small towns and urban area

| 地点 | 平均粒径 (μm) | 中值粒径 (μm) | <63 μm (%) | 63-125 μm (%) | 125-250 μm (%) | 250-500 μm (%) |
|-----|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| FJ | 172.8 | 150.1 | 29.3 | 16.0 (45.3) | 25.8 (71.1) | 26.2 (97.3) |
| SJ | 172.2 | 145.0 | 28.8 | 16.8 (45.6) | 27.0 (72.5) | 24.6 (97.1) |
| ZJJ | 173.2 | 146.8 | 27.9 | 16.0 (43.9) | 28.5 (72.4) | 25.0 (97.4) |
| 市区 | 183.9 | 131.5 | 30.2 | 18.8 (49.0) | 23.8 (72.7) | 23.7 (96.5) |

* 括号内表示粒径的累积百分比含量。

4.3.4 讨论

总体来说, 上海城市街道灰尘的平均粒径和中值粒径分别为 $163.7\mu\text{m}$ 和 $136.3\mu\text{m}$, 其粒径分布特征具有一致性, 粉沙级以下 (<63 μm) 的颗粒平均含量在 30%左右, 小于 125 μm 的颗粒平均含量占一半左右, 而小于 250 μm 的颗粒平

均含量则约占 74.7%。

不同环线间、不同区域范围（浦东和浦西）街道灰尘粒径分布无显著差异；但无论是从平均粒径、中值粒径还是从各粒径范围的颗粒百分比含量来看，郊区各城镇中心街道灰尘的粒度明显大于市区街道灰尘。这一方面可能与市区街道灰尘在车辆行驶、行人行走的过程中被反复碾磨成细小颗粒有关；另一方面，市区街道清扫比较频繁，并且多为粗放式的人工清扫，容易造成街道灰尘中较粗的颗粒被清扫掉，剩下一些较细的颗粒，而郊区各城镇中心街道灰尘被碾磨和清扫的强度和频率均小于市区，由此导致市区街道灰尘的粒径小于郊区各城镇中心。

市区和郊区各城镇中心街道灰尘的粒径分布曲线表现为不规则性，既有单峰正态分布，也有双峰和多峰非正态分布，并且以后者居多，反映出市区和郊区城镇中心街道灰尘的多源性，同时也反映出街道灰尘受到碾磨和清扫等人为活动的干扰较大；而小城镇街道灰尘的粒径分布曲线较为规则，一般为单峰正态分布和双峰分布，从峰值来看，单峰和双峰分布均有一个峰值位于 200~350 μm 之间，而双峰分布另一个峰值位于 30~50 μm 之间，反映出街道灰尘物质组成主要来源于路面磨损后的砂粒和土壤。

虽然各小城镇街道灰尘的平均粒径均表现为夏季大于春季，这可能与夏季雨水较多，容易带走灰尘中大量的细颗粒物有关；对各小城镇街道灰尘粒度的季节性单因子方差分析的结果发现，仅有枫泾镇街道灰尘粒度的季节变化是显著的，而松江新区和朱家角镇街道灰尘粒度的季节变化并不显著；由于街道灰尘物质组成的复杂性，其粒度的季节变化还有待进一步研究。

4.4 小结

1. 上海城市街道灰尘 pH 的平均值为 9.52，范围在 7.86~12.45 之间，明显呈碱性。市区街道灰尘平均 pH 值为 9.76，明显高于郊区各城镇中心街道灰尘的 pH 值；市区内外环线间街道灰尘平均 pH 值为 9.80，明显高于内环线以内街道灰尘 pH 值（为 9.29），而浦东和浦西街道灰尘 pH 的平均值无明显差别。上海城市街道灰尘较高的 pH 主要受灰尘中碱性物质的影响，这些碱性物质包括大气颗粒物中碱性物质的沉降、路面磨损后所产生的细小颗粒以及风化剥落后进入到街道灰尘中的建筑表面材料（如含石灰的涂料）。受夏季酸雨中和作用的影响，夏季街道灰尘的 pH 值低于春季街道灰尘的 pH 值。
2. 上海城市街道灰尘有机质的平均含量较高，市区和郊区城镇中心街道灰尘有机质的平均含量分别为 5.9% 和 6.6%，其范围分别为 1.3%~14.7% 和 3.1%~11.5%。；有机质含量的空间分布差异较大，市区内环线以内街道灰尘有机质的平均含量高达 8.0%。；市区街道灰尘有机质的平均含量为小城镇街道灰尘有机质含量的 1~2 倍；市区及郊区城镇中心街道灰尘中有机质可能主

要来源于汽车尾气排放和城市垃圾，小城镇街道灰尘中有机质含量可能主要来源于土壤。

3. 上海城市街道灰尘的平均粒径和中值粒径分别为 $163.7\mu\text{m}$ 和 $136.3\mu\text{m}$ ，其粒径分布特征具有一致性，粉沙级以下 ($<63\mu\text{m}$) 的颗粒平均含量在 30% 左右，小于 $125\mu\text{m}$ 的颗粒平均含量占一半左右，而小于 $250\mu\text{m}$ 的颗粒平均含量则约占 74.7%。由于物质组成的多源性及人为活动（如车辆行驶、人工清扫）的干扰，市区和郊区城镇中心街道灰尘的粒径分布曲线主要表现为双峰和多峰非正态分布；小城镇街道灰尘的粒径分布曲线主要表现为单峰正态分布和双峰分布，反映了其物质组成主要来源于路面磨损后的砂粒和土壤。

5 上海城市街道灰尘重金属的分布特征及其来源分析

5.1 城市街道灰尘重金属的含量水平

在运用统计软件 SPSS11.5 进行数据的处理和分析过程中, 发现上海城市街道灰尘各重金属的空间分布差异较大, 在对算术平均值、几何平均值、中值以及 M 估计的统计结果进行比较的基础上, 考虑到环境科学中许多污染物质的浓度分布呈对数正态分布或与之相近 (吴聿明, 1991), 选取了几何平均值作为统计指标, 因此表格中重金属的平均含量均为几何平均值。

5.1.1 市区街道灰尘重金属的含量水平

如表 5-1, 市区街道灰尘中重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 105、152、65、196 和 584 mg/kg, 分别为上海市土壤重金属环境背景值 (王云, 1992) (以下简称为环境背景值) 的 1.4、5.4、2.1、7.9 和 6.9 倍; 从各重金属含量的范围来看, 其空间分布差异较大, 局部污染严重, Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量的最大值分别是最小值的 73.6、38.9、156.4、158.7 和 24.7 倍。

表 5-1 市区街道灰尘中重金属的含量水平 (mg/kg)

Tab. 5-1 the content of heavy metals in street dust of Shanghai urban area (mg/kg)

| 区名 | Cr | | Cu | | Ni | | Pb | | Zn | |
|----------|-----|---------|------|---------|------|---------|------|---------|------|----------|
| | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 |
| 黄浦区(HP) | 125 | 95~165 | 282 | 261~304 | 128 | 96~171 | 579 | 538~623 | 1133 | 880~1460 |
| 静安区(JA) | 54 | / | 68 | / | 28 | / | 83 | / | 298 | / |
| 卢湾区(LW) | 104 | 86~125 | 224 | 145~345 | 87 | 64~117 | 374 | 302~464 | 930 | 749~1154 |
| 徐汇区(XH) | 99 | 30~197 | 204 | 72~517 | 81 | 34~139 | 348 | 71~4443 | 852 | 262~1878 |
| 长宁区(CN) | 93 | 52~132 | 168 | 87~312 | 46 | 22~84 | 237 | 118~435 | 586 | 397~939 |
| 普陀区(PT) | 91 | 44~156 | 135 | 47~275 | 41 | 20~89 | 156 | 54~366 | 495 | 224~1084 |
| 闸北区(ZB) | 135 | 60~352 | 170 | 51~531 | 73 | 40~178 | 220 | 65~1165 | 578 | 209~1426 |
| 虹口区(HK) | 118 | 54~259 | 220 | 116~536 | 79 | 43~211 | 235 | 105~594 | 645 | 327~1428 |
| 杨浦区(YP) | 90 | 21~747 | 139 | 17~417 | 63 | 13~430 | 160 | 28~374 | 428 | 82~1187 |
| 闵行区(MH) | 86 | 42~133 | 128 | 57~194 | 63 | 35~121 | 217 | 116~610 | 516 | 364~802 |
| 宝山区(BS) | 226 | 69~1325 | 112 | 28~326 | 51 | 8~138 | 145 | 61~429 | 498 | 145~1031 |
| 浦东新区(PD) | 96 | 18~985 | 148 | 41~661 | 73 | 28~1251 | 179 | 45~2232 | 601 | 151~2024 |
| 总计 | 105 | 18~1325 | 152 | 17~661 | 65 | 8~1251 | 196 | 28~4443 | 584 | 82~2024 |
| 环境背景值 | 75 | | 28.6 | | 31.9 | | 25.5 | | 86 | |

位于内环线以内的各区如黄浦区、卢湾区、徐汇区街道灰尘中重金属的含量均明显高于位于内外环线间各区街道灰尘中重金属的含量 (除重金属 Cr), 在图 5-1 的柱状图上表现为从左到右总体上呈现一个逐步降低的趋势, 对环线间街道

灰尘各重金属的综合比较（图 5-2）发现，内环线以内街道灰尘中重金属的含量（除重金属 Cr）明显高于内外环线间街道灰尘中重金属含量，尤其是重金属 Cu、Pb 和 Zn，内环以内街道灰尘中 Cu、Pb 和 Zn 的含量分别高出内外环线间 72%、97%和 65%，这里需要说明的是，由于网格布点法的缺陷，在静安区只有一个采样点，所以虽然静安区位于内环以内，但其街道灰尘中重金属的含量与其它三个同样位于内环线以内的区域街道灰尘重金属的含量有较大差异，由于样品数量只有一个，因此论文中尽管列出了数据，但并不代表整个静安区街道灰尘中重金属的平均含量，在讨论中也不将静安区包括在内。

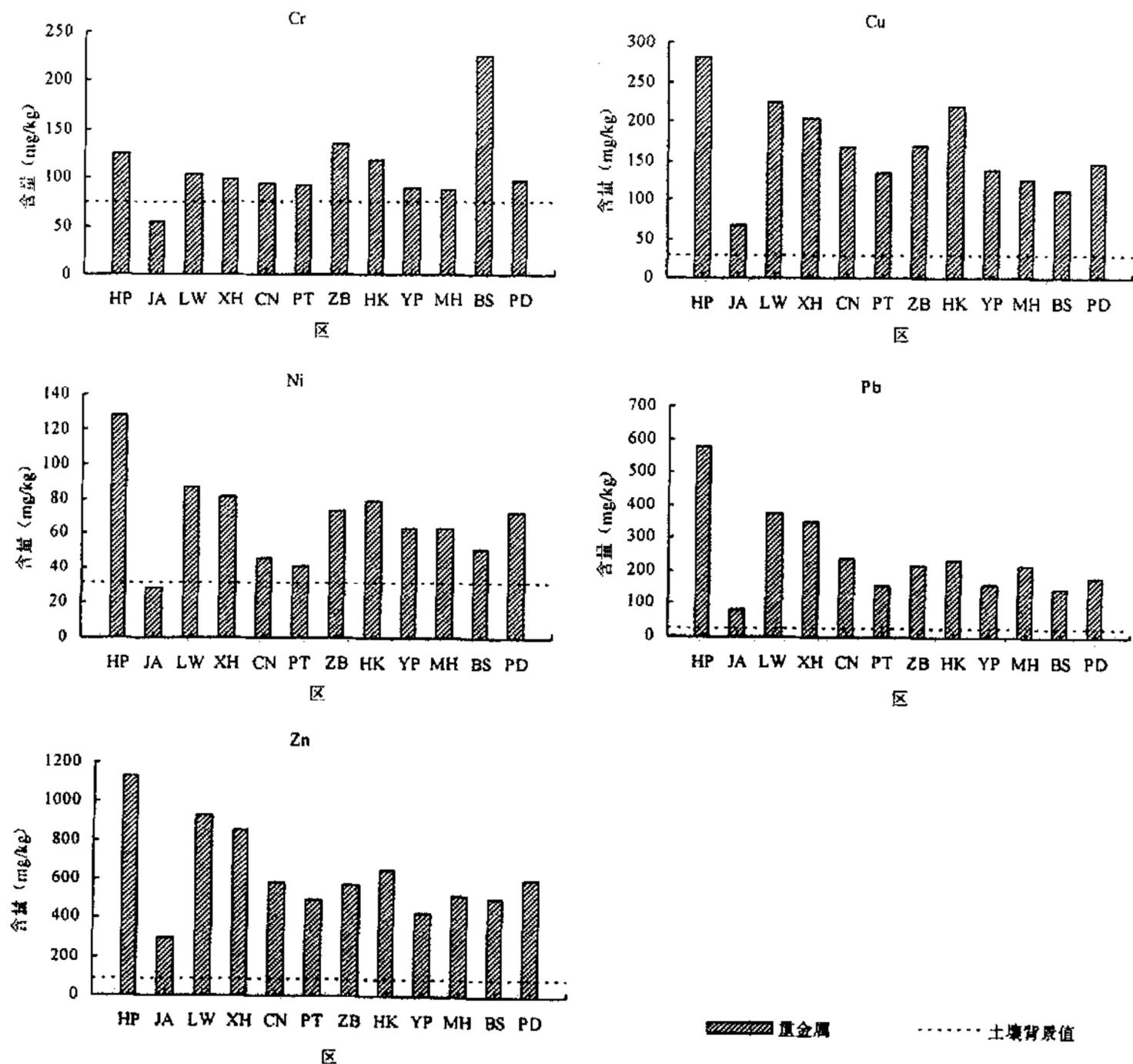


图 5-1 市区街道灰尘中重金属的平均含量

Fig. 5-1 the average content of heavy metals in street dust of Shanghai urban area

由图 5-1 还可发现，外环线以内各区（除静安区）重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量均明显超过环境背景值，Cr 为环境背景值的 1.2~3.1 倍，Cu 为环境背景值的 4.0~10.1 倍，Ni 为环境背景值的 1.3~4.1 倍，Pb 为环境背景值的 5.8~23.3 倍，Zn 为环境背景值的 5.0~13.3 倍。

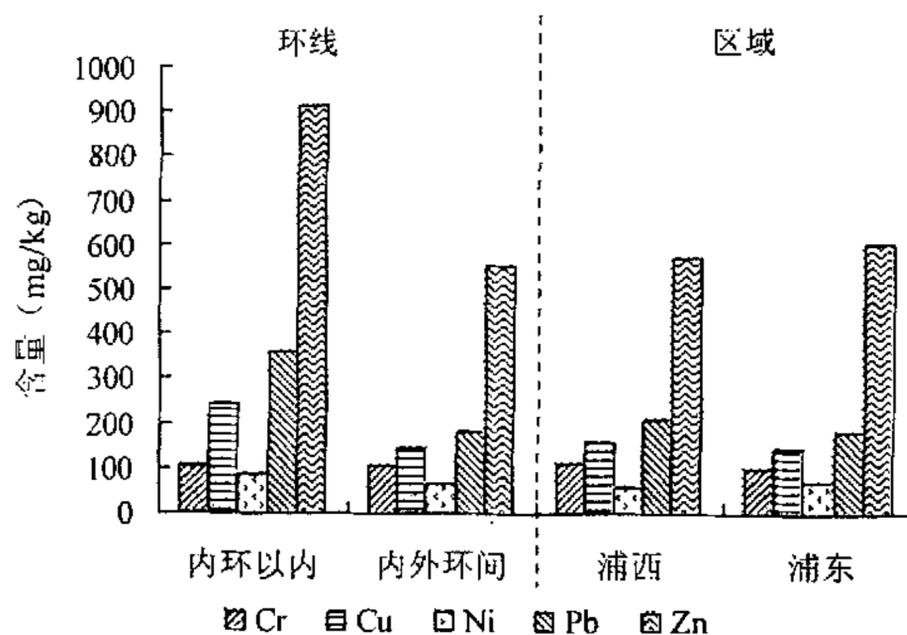


图 5-2 市区街道灰尘中各重金属含量比较

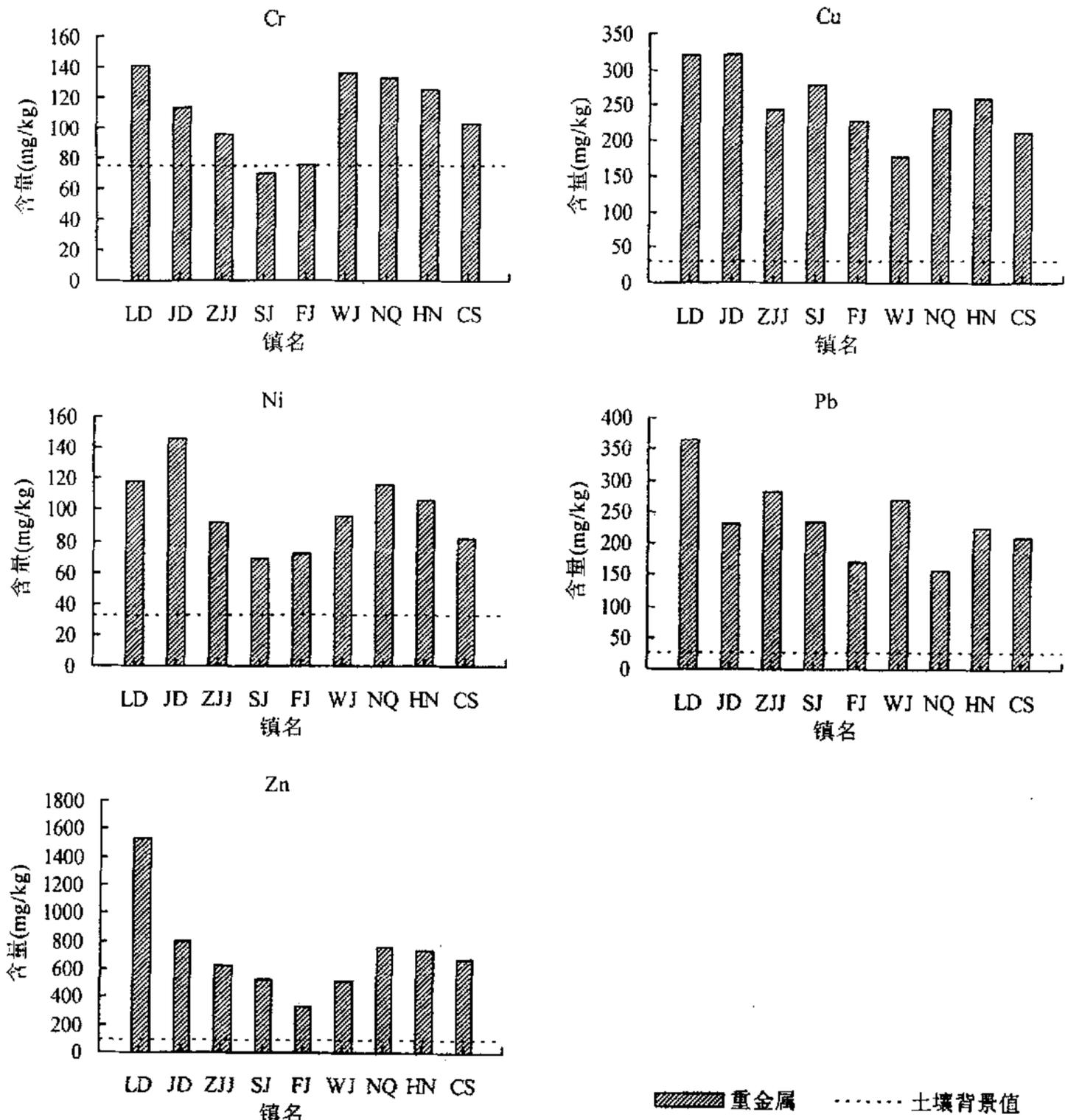
Fig. 5-2 the concentration comparison of heavy metals in street dust of Shanghai urban area

与环线间街道灰尘重金属含量的差异不同,浦东和浦西街道灰尘重金属的含量相差并不大(图 5-2),其中 Cr、Cu、Pb 的含量表现为浦西略高于浦东,分别高出浦东 15%、5%和 17%,而重金属 Ni 和 Zn 则恰好相反,浦东分别高出浦西 21%和 5%。

5.1.2 郊区各城镇中心街道灰尘重金属的含量水平

上海郊区各城镇中心街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量均较高(图 5-3),且均高于环境背景值(除重金属 Cr),其中 Cr 的含量在 70~141 mg/kg; Cu 的含量在 177~320 mg/kg,为环境背景值的 6.2~11.2 倍; Ni 的含量在 68~146 mg/kg,为环境背景值的 2.1~4.6 倍; Pb 的含量在 155~364 mg/kg,为环境背景值的 6.1~14.3 倍; Zn 的含量在 327~1526 mg/kg,为环境背景值的 3.8~17.7 倍。

各城镇之间街道灰尘重金属含量也各有差异:对于重金属 Cr、Ni 和 Zn 来说,呈现一个两边高中间低的趋势(图 5-3),即左端的罗店镇(LD)、嘉定镇(JD)、朱家角镇(ZJJ)和右端的吴泾镇(WJ)、南桥镇(NQ)、惠南镇(HN)街道灰尘中重金属 Cr、Ni 和 Zn 的含量较高,川沙镇(CS)略有所降低,而位于中间的松江新区(SJ)和枫泾镇(FJ)街道灰尘中重金属 Cr、Ni 和 Zn 的含量较低;在各小城镇中,罗店镇(LD)、嘉定镇(JD)街道灰尘中重金属 Cu 的含量最高,达到 320mg/kg,吴泾镇(WJ)的含量最低,为 177 mg/kg,其余各小城镇含量相差不大;罗店镇(LD)街道灰尘中重金属 Pb 的含量高达 364 mg/kg,朱家角镇(ZJJ)和吴泾镇(WJ)街道灰尘中 Pb 的含量也较高,分别为 282 mg/kg 和 268 mg/kg,嘉定镇(JD)、松江新区(SJ)、惠南镇(HN)和川沙镇(CS) Pb 的含量相差不大,南桥镇(NQ)和枫泾镇(FJ)的含量相对较低,Pb 的含量分别为 155 mg/kg 和 171 mg/kg,但仍分别为环境背景值的 6.1 和 6.7 倍。



图中：LD—罗店镇，JD—嘉定镇，ZJJ—朱家角镇，SJ—松江新区，FJ—枫泾镇，WJ—吴泾镇，NQ—南桥镇，HN—惠南镇，CS—川沙镇。

图 5-3 郊区各城镇中心街道灰尘重金属的含量水平

Fig. 5-3 the average concentration of heavy metals in street dust of each town's center in the Shanghai suburban area

5.1.3 讨论

将市区街道灰尘重金属的平均含量与郊区城镇相比较，发现：城镇中心街道灰尘重金属的平均含量高于市区街道灰尘重金属的平均含量；再将市区分为内环线以内区域和内外环线间区域进行对比，发现，城镇中心街道灰尘重金属的平均含量仍高于内外环线间街道灰尘中重金属的平均含量，但是重金属 Pb 和 Zn 却明显低于内环以内重金属的含量。从各重金属的范围上来看，市区街道灰尘重金属含量的范围较大，最大值比最小值高出几十倍甚至上百倍，而城镇中心街道灰

尘中重金属的含量范围相对较小。这一方面与样品的采集有关, 由于市区范围较大, 采用网格布点法共布有 201 个点, 其中内环线以内区域共有 22 个采样点, 内外环线间有 179 个采样点, 街道灰尘重金属的含量空间差异较大, 而各小城镇的采样点均位于各城镇的中心街道, 只有 3 个采样点, 因此必然会造成市区街道灰尘重金属的含量在取平均值的情况下, 值偏低或偏高; 另一方面, 从表 5-2 发现, 市区街道灰尘中重金属的极值均出现在内外环线间, 说明虽然内外环线间区域街道灰尘重金属的平均含量小于内环以内街道灰尘中重金属的平均含量, 但内外环线间也可能存在着较强的重金属污染源, 用平均值的方法不能很好的表现出重金属的空间分布特征。

表 5-2 市区与郊区城镇中心街道灰尘重金属平均含量水平比较(mg/kg)

Tab. 5-2 the average concentration comparison of heavy metals in the street dust between the urban area and the towns' centers in the suburban area of Shanghai city (mg/kg)

| 区域 | Cr | | Cu | | Ni | | Pb | | Zn | |
|--------|-----|---------|-----|---------|-----|--------|-----|---------|-----|----------|
| | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 |
| 内环线以内 | 105 | 54~197 | 246 | 68~531 | 86 | 28~171 | 359 | 83~1165 | 912 | 298~1878 |
| 内外环线间 | 104 | 18~1325 | 143 | 17~661 | 63 | 8~1251 | 182 | 28~4443 | 553 | 82~2024 |
| 总计(市区) | 105 | 18~1325 | 152 | 17~661 | 65 | 8~1251 | 196 | 28~4443 | 584 | 82~2024 |
| 郊区城镇中心 | 110 | 70~141 | 253 | 177~320 | 100 | 68~146 | 237 | 155~364 | 721 | 327~1526 |

5.2 市区街道灰尘重金属的空间分布特征

市区街道灰尘重金属含量表现为空间分布差异较大, 局部区域污染严重, 采用平均值不能很好的表现出街道灰尘重金属的空间分布特征(本文 5.1.3), 因此, 本文利用克里格插值法绘制了市区街道灰尘中各重金属含量的三维和二维等值线图以分析市区街道灰尘重金属的空间分布特征。

近年来, 克里格法在环境科学领域得到广泛的应用。应用克里格法可充分反映区域内污染物二维甚至三维的分布变化特征(任慧敏等, 2004; 郑一等, 2003; Charlesworth et al., 2003)。本文采用 *Surfer 6.0* 软件应用克里格插值法绘制出市区街道灰尘中 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量的等值线平面分布图和三维立体图。

5.2.1 克里格插值法与三维绘图软件 *Surfer 6.0* 简介

克里格插值法又称空间自协方差最佳插值法, 它是以法国 D. G. Krige 的名字命名的一种最优内插法。克里金法广泛地应用于地下水模拟、土壤制图等领域, 是一种很有用的地质统计格网化方法。它首先考虑的是空间属性在空间位置上的变异分布, 确定对一个待插点值有影响的距离范围, 然后用此范围内的采样点来估计待插点的属性值。该方法在数学上可对所研究的对象提供一种最佳线性无偏估计(某点处的确定值)的方法(白世彪等, 2002)。

Surfer 软件是 *Golden Software* 公司研制的基于 *Windows* 系列操作系统的插值绘图软件, 功能强大, 能迅速地将离散的测量数据通过插值转换为连续的数据曲面, 可绘制等值线图、三维立体图等, 也可添加研究区域的部分地理信息, 提供了传统的 *Windows* 界面, 操作简单。*Surfer* 软件提供的内插方法多达九种, 包括反距离加权插值法、克里格插值法、最小曲率法、改进谢别德法、自然邻点插值法、最小邻点插值法、多元回归法、径向基函数插值法和三角网/线性插值法。

5.2.2 市区街道灰尘重金属 Cr 的空间分布特征

市区街道灰尘中 Cr 的平均含量为 105mg/kg, 范围在 18~1325mg/kg 之间。市区街道灰尘中 Cr 的空间分布特征如图 5-4 所示, 市区内环线以内以及内环线以外的大部分区域街道灰尘 Cr 的含量均小于 100mg/kg, Cr 污染较重的区域主要位于宝山区和浦东新区。

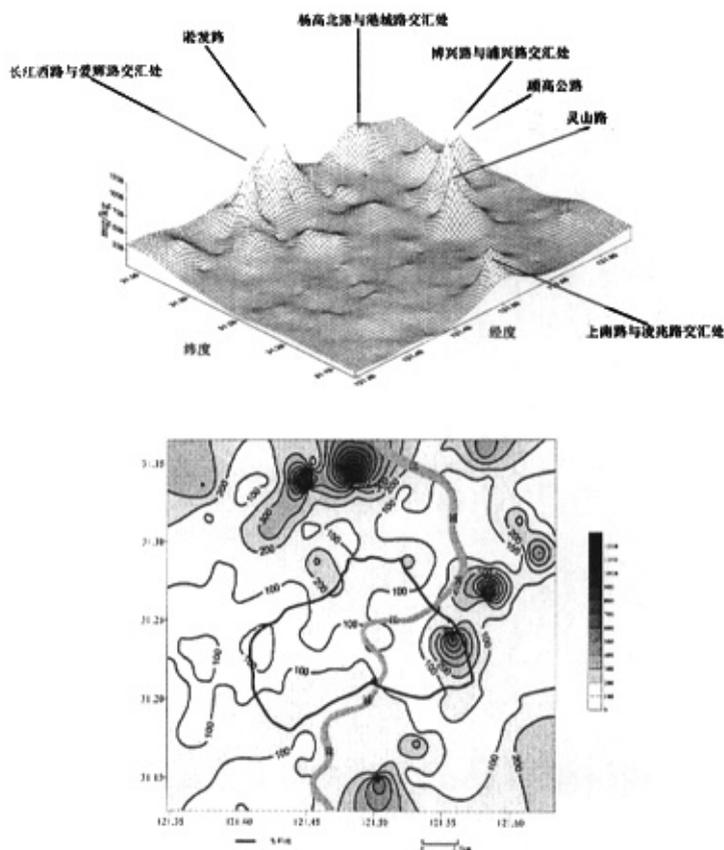


图 5-4 市区街道灰尘中 Cr 的空间分布特征

Fig. 5-4 the distribution of Cr concentration in the street dust of Shanghai urban area

宝山区街道灰尘 Cr 的平均含量高达 226mg/kg (表 5-1), 分布着两个较大的污染中心, 均靠近外环线, 污染中心街道灰尘中 Cr 的含量分别高达 1325mg/kg (淞发路) 和 1233mg/kg (长江西路与爱辉路交汇处)。

浦东新区街道灰尘 Cr 的平均含量为 96mg/kg (表 5-1), 但该区域内共分布有五个 Cr 的重污染中心。其中, 浦东新区的中心区域内有两个污染中心, 一个位于陆家嘴金融贸易区 (近内环线), 污染中心街道灰尘 (灵山路) Cr 的含量高达 781mg/kg, 另外一个位于正在修建中的中环线和在建的轨道六号线附近, 街道灰尘 (博兴路和浦兴路) 中 Cr 的含量高达 985mg/kg; 浦东新区外环线附近分布有三个污染中心, 两个位于外高桥保税区附近, 街道灰尘中重金属 Cr 的含量为 495mg/kg (杨高北路与港城路交汇处) 和 547mg/kg (顾高公路), 另一个位于南外环线附近, 街道灰尘 (上南路与凌兆路交汇处) Cr 的含量为 639mg/kg。

5.2.3 市区街道灰尘重金属 Cu 的空间分布特征

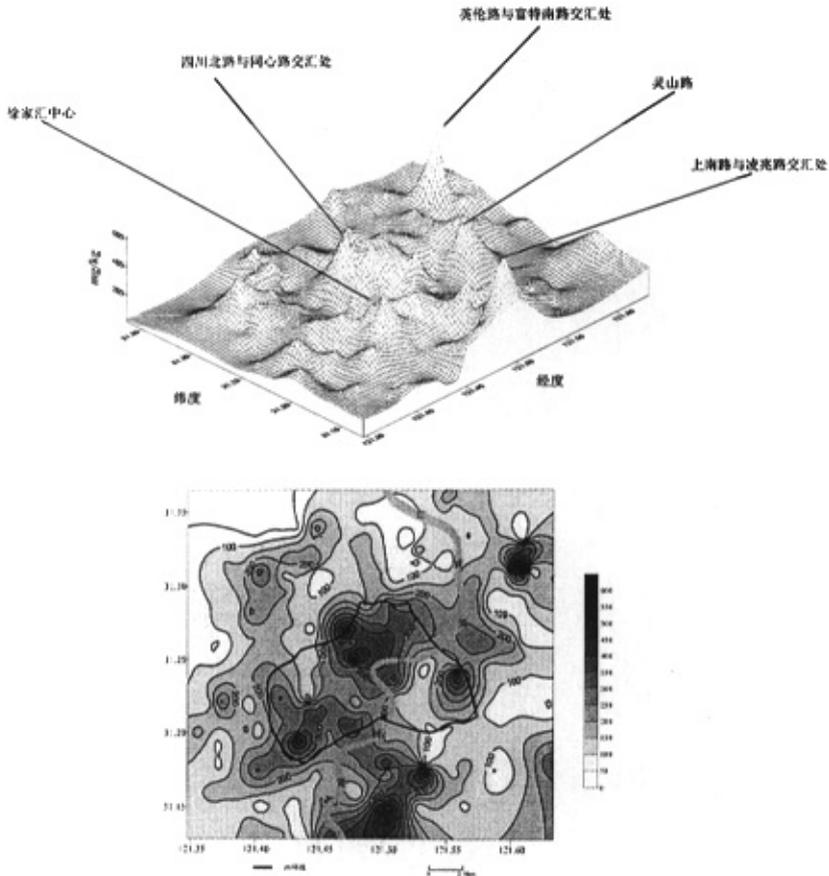


图 5-5 市区街道灰尘中 Cu 的空间分布特征

Fig. 5-5 the distribution of Cu concentration in the street dust of Shanghai urban area

市区街道灰尘中 Cu 的平均含量为 152mg/kg, 范围在 17~661mg/kg 之间。从 Cu 的空间分布特征来看 (图 5-5), 市区内环线以内黄浦江两岸街道灰尘中 Cu 的含量均较高, 其中黄浦区街道灰尘中 Cu 的平均含量为 282mg/kg (表 5-1), 污染较为严重。浦西污染中心主要位于四川北路、徐家汇等商业区, 污染中心街道灰尘中 Cu 的含量分别为 536mg/kg (四川北路与同心路交汇处) 和 517mg/kg (徐家汇中心)。浦东新区街道灰尘中 Cu 的平均含量虽然相对较低, 为 148mg/kg, 但在外高桥保税区、陆家嘴金融贸易区 (近内环线) 和外环线附近均出现 Cu 污染中心, 其中心街道灰尘中 Cu 的含量分别高达 661mg/kg (英伦路与富特南路交汇处)、489mg/kg (灵山路) 和 637mg/kg (上南路与凌兆路), 污染较为严重。

5.2.4 市区街道灰尘重金属 Ni 的空间分布特征

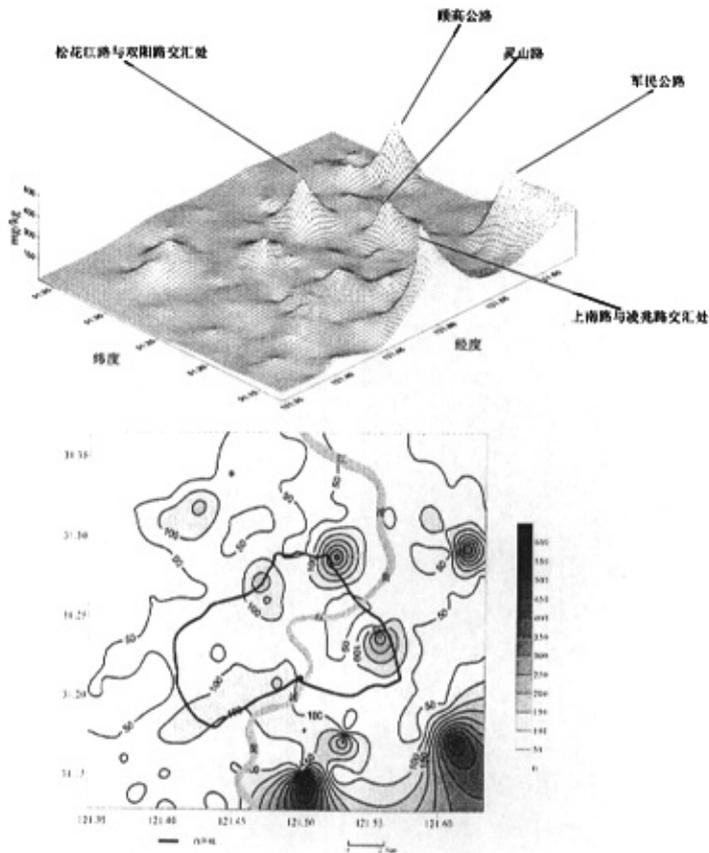


图 5-6 市区街道灰尘中 Ni 的空间分布特征

Fig. 5-6 the distribution of Ni concentration in the street dust of Shanghai urban area

市区街道灰尘中 Ni 的平均含量为 65mg/kg, 范围在 8~1251mg/kg 之间。从 Ni 的空间分布特征图 (图 5-6) 发现, 市区大部分区域街道灰尘中 Ni 含量在

100mg/kg 以下。浦西仅有一个污染中心，位于杨浦区内环线附近，其中心街道（松花江路与双阳路交汇处）灰尘 Ni 的含量较高，为 430mg/kg；浦东地区自北往南分布有四个 Ni 污染中心，其中三个较强的 Ni 污染中心均位于外环线附近，其中心街道灰尘中 Ni 的含量分别为：431mg/kg（顾高公路）、541mg/kg（军民公路）和 650mg/kg（上南路与凌兆路交汇处），还有一个次污染中心位于陆家嘴金融商贸区内环线附近，其中心街道（灵山路）灰尘 Ni 的含量为 319mg/kg。

5.2.5 市区街道灰尘重金属 Pb 的空间分布特征

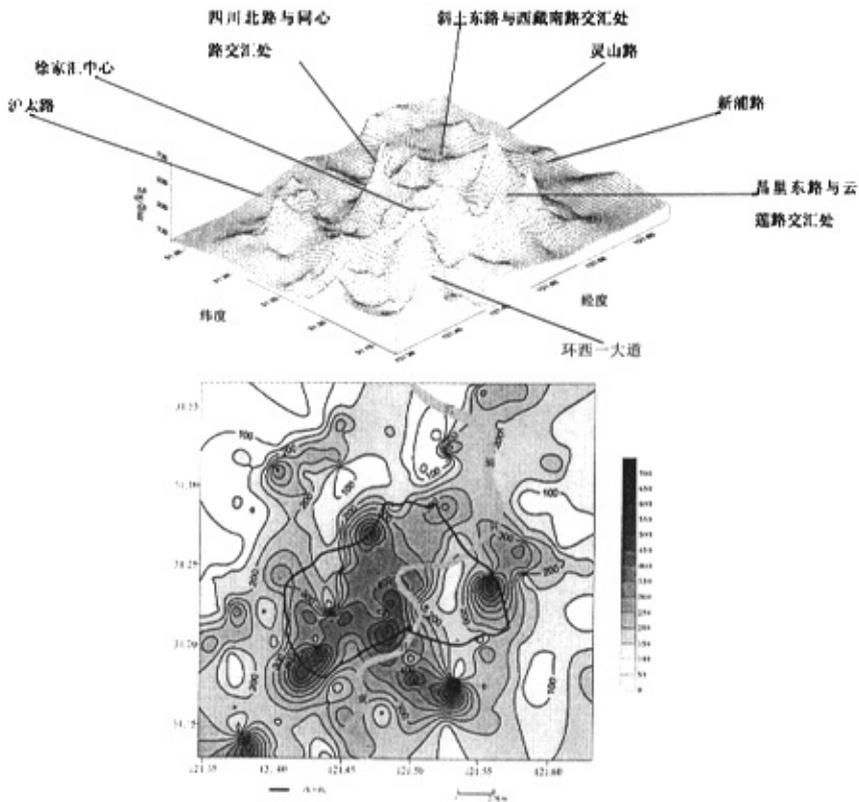


图 5-7 市区街道灰尘中 Pb 的空间分布特征

Fig. 5-7 the distribution of Pb concentration in the street dust of Shanghai urban area

市区街道灰尘中 Pb 的平均含量为 196mg/kg，范围在 28~4443mg/kg 之间。由图 5-7 可见，市区街道灰尘中 Pb 污染较重的区域主要位于内环线以内黄浦江两岸，其中黄浦区 Pb 污染最为严重，平均含量高达 579mg/kg，为环境背景值的 22.7 倍，其次为卢湾区，Pb 的平均含量为 374mg/kg，为环境背景值的 14.7 倍。浦西以四川北路、人民广场、徐家汇等商业区为污染中心，污染中心街道灰尘中 Pb 的含量分别高达 594mg/kg（四川北路与同心路交汇处）、623mg/kg（斜土东

路与西藏南路交汇处)和 641mg/kg (徐家汇中心); 浦东新区有三个污染中心, 一个位于陆家嘴金融贸易区内环线附近(灵山路), Pb 含量高达 670mg/kg, 另外两个位置较为接近, 分别位于新浦路(近杨高南路)和上南新村, 其中心街道灰尘 Pb 含量分别为 727mg/kg 和 597mg/kg (昌里东路与云莲路交汇处)。

内环线以外区域街道灰尘中 Pb 的平均含量为 182mg/kg, 污染中心主要位于交通要道, 一个位于市区外环线西南角(环西一大道和沪闵路交汇处, 附近有着大量的居住区), 污染中心街道灰尘中 Pb 的含量为 610mg/kg; 另一个是位于市区西北角的沪太公路, 街道灰尘中 Pb 含量为 429mg/kg。由此可见, 虽然实施了车辆汽油的无铅化, 但交通干线附近 Pb 污染状况仍比较严重。

5.2.6 市区街道灰尘重金属 Zn 的空间分布特征

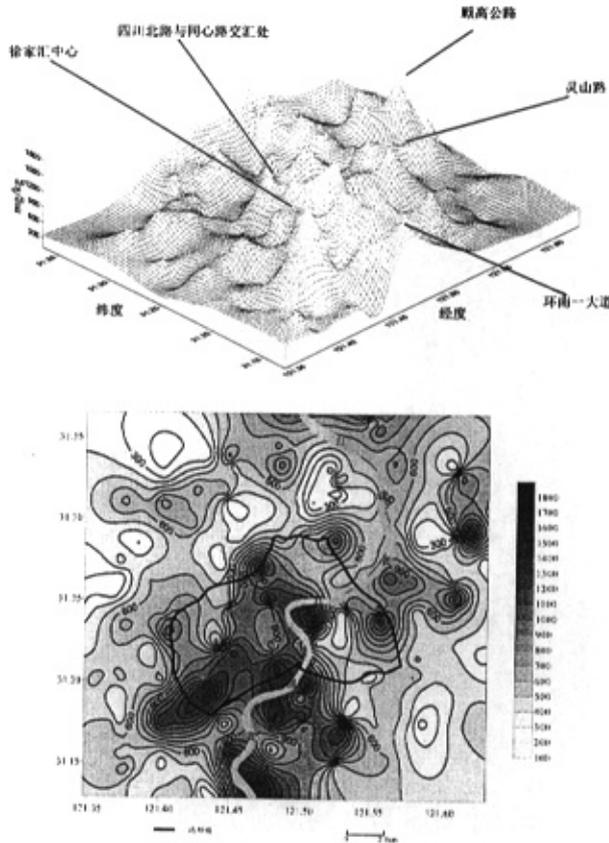


图 5-8 市区街道灰尘中 Zn 的空间分布特征

Fig. 5-8 the distribution of Zn concentration in the street dust of Shanghai urban area
市区街道灰尘中 Zn 的平均含量为 584mg/kg, 范围在 82~2024mg/kg 之间(表

5-1)。如图 5-8 所示, 市区街道灰尘中普遍存在着 Zn 污染, 市区内环线以内黄浦区两岸区域内街道灰尘中 Zn 含量均较高, 黄浦区街道灰尘的平均含量高达 1133mg/kg, 其次为卢湾区, Zn 含量为 930mg/kg, 徐汇区 Zn 平均含量为 852mg/kg, 浦东新区 Zn 的平均含量也高达 601mg/kg。整个市区有多个 Zn 污染中心, 浦西地区的 Zn 污染中心主要位于内环线以内, 徐家汇中心街道灰尘中 Zn 的含量高达 1878mg/kg, 四川北路商业区中心街道(四川北路与同心路交汇处)灰尘中 Zn 的含量为 1428mg/kg。浦东地区 Zn 污染较为严重的区域主要位于黄浦江岸边由陆家嘴一直延伸到南外环线的区域、陆家嘴金融贸易区(近内环线)及外环线环东一大道附近, 污染中心街道灰尘中 Zn 的含量分别为 1738mg/kg(环南一大道)、1386mg/kg(灵山路)和 1479mg/kg(顾高公路)。

5.2.7 讨论

通过以上对市区街道灰尘各重金属的空间分布特征分析发现, 市区尤其是内环线以内区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染严重, 其平均含量分别为 246、359 和 912mg/kg, 分别为环境背景值的 8.8、14.5 和 10.7 倍; 污染中心主要位于四川北路、徐家汇、陆家嘴等商业区和交通要道。市区街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 的污染相对较轻, 大部分区域街道灰尘中重金属 Cr 和 Ni 的含量均在 100mg/kg 以下, 但局部污染较为严重, 存在多个较大的污染中心; Cr 的污染中心主要位于宝山区外环线附近以及浦东新区的陆家嘴商贸区(近内环线)和外环线附近区域, 污染中心街道灰尘 Cr 的含量在 495~1325mg/kg 之间; Ni 的污染中心主要位于浦东新区的外环线附近和陆家嘴商贸区(近内环线), 污染中心街道灰尘 Ni 的含量在 319~650mg/kg 之间; 市区内环线以内没有出现 Cr 和 Ni 的污染中心。

此外, 在徐汇区的漕河泾新兴技术开发区内的街道灰尘中也监测到了较高的 Pb 含量, 分别为 4443mg/kg(宜山路和桂菁路交汇处)和 1255mg/kg(桂平路和田林路交汇处), 在浦东新区的外高桥保税区附近(港城路、江东路和浦东北路交汇处)的街道灰尘中也监测到了高达 2232mg/kg 的 Pb 含量。这两个区域内街道灰尘中较高的 Pb 含量可能与该区域内的工业生产活动有关。

5.3 郊区小城镇街道灰尘重金属的空间分布特征

三个小城镇建设和发展的类型各不相同: 枫泾镇(FJ)为商贸重镇; 松江新区(SJ)为建设中的新兴城区; 朱家角镇(ZJJ)为著名的江南水乡, 主要发展旅游业。以这三个小城镇为例, 比较了不同类型小城镇街道灰尘中重金属的平均含量, 并与市区相比较; 同时进一步分析了各小城镇不同类型采样点街道灰尘重金属的分布特征。

5.3.1 郊区小城镇街道灰尘重金属的平均含量比较

枫泾镇(FJ)、松江新区(SJ)和朱家角镇(ZJJ)三个小城镇街道灰尘重金

属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量如图 5-9 所示。与市区相比，三个小城镇街道灰尘中各重金属的含量均低于市区，但仍高于环境背景值（除重金属 Cr），其中元素 Cd、Pb 和 Zn 污染比较严重，枫泾镇、松江新区和朱家角镇街道灰尘重金属 Cd 的含量分别约为环境背景值的 7.3、8.6 和 5.6 倍，Pb 分别约为环境背景值的 4.5、3.7 和 3.9 倍，Zn 分别约为环境背景值的 4.2、3.8 和 4.9 倍，Cu 分别约为环境背景值的 3.0、3.1 和 4.9 倍，Ni 污染相对较轻，但仍约高出环境背景值一到二倍。

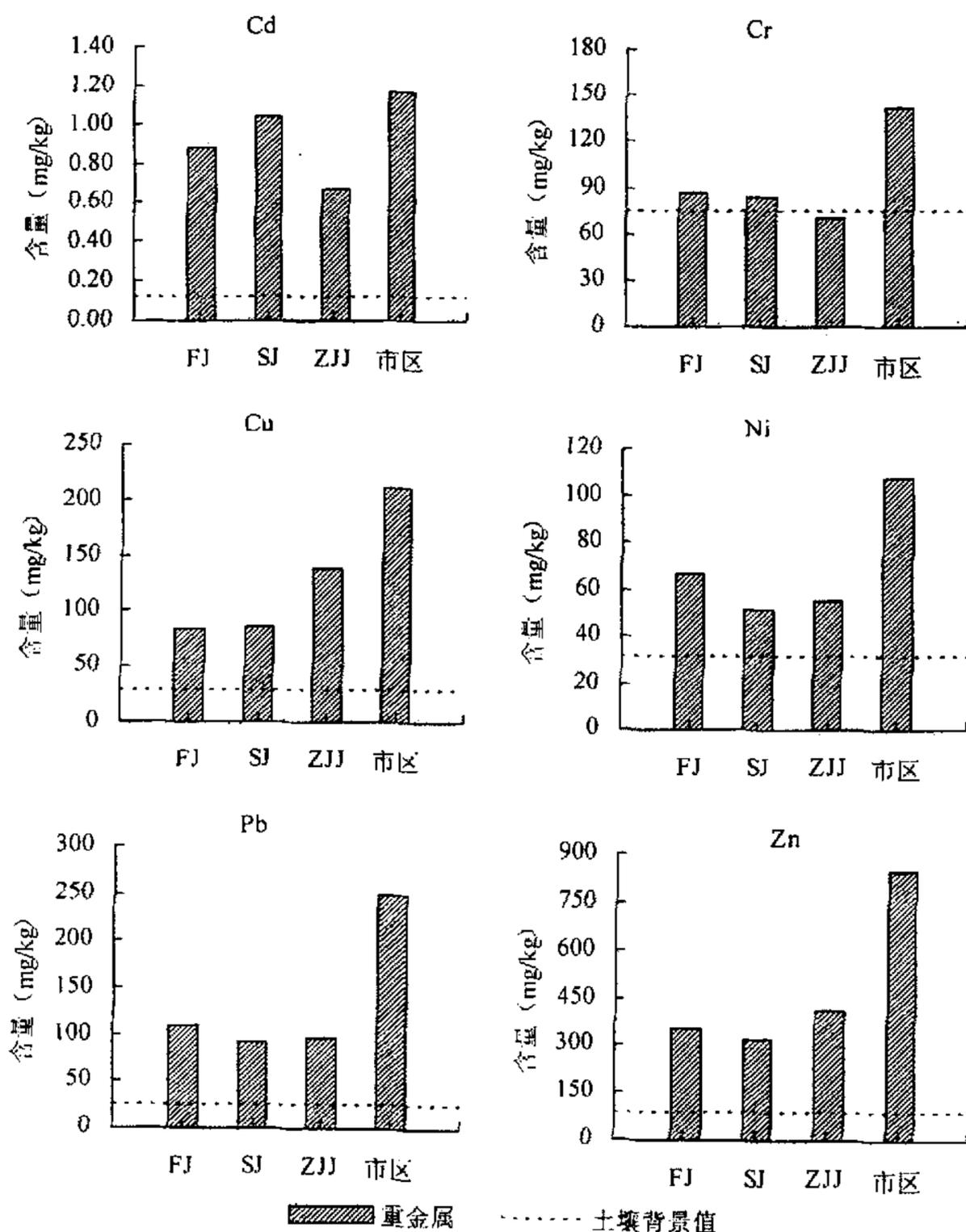


图 5-9 小城镇与市区街道灰尘中各重金属的平均含量比较

Fig. 5-9 the average content comparison of the heavy metals in the street dust of towns and the urban area of Shanghai city

从图 5-9 可见，三个小城镇街道灰尘中各重金属的平均含量相差不大。Cd 的平均含量表现为：SJ>FJ>ZJJ，松江(SJ)街道灰尘 Cd 的含量较高为 1.04mg/kg，

与市区含量 1.16mg/kg 相近; Cr 的含量表现为: FJ 和 SJ 的含量略高于 ZJJ; Cu 的含量表现为: ZJJ 含量较高, 为 138mg/kg, FJ 和 SJ 含量相差不大, ZJJ 高出 FJ 和 SJ 约 63%; Ni 的含量相差不大, FJ、SJ 和 ZJJ 的含量分别为 66 mg/kg、51 mg/kg 和 55mg/kg; Pb 的含量表现为: FJ 高于 SJ 和 ZJJ, 为 111mg/kg, SJ 和 ZJJ 含量相差不大, 分别为 93 mg/kg 和 97 mg/kg; Zn 的含量表现为: ZJJ (414 mg/kg) >FJ (356mg/kg) >SJ (319mg/kg)。单因子方差分析的结果表明小城镇街道灰尘各重金属的含量均无显著差异。这一方面说明, 上海郊区小城镇街道灰尘各重金属的污染状况从总体上来说还是处于同一个水平上, 与市区相比, 郊区城镇污染状况相对较轻, 但随着小城镇进一步的开发和建设, 污染水平还有加重的趋势, 前景仍不容乐观; 另一方面, 由于采用平均值表示的方法, 抹杀了城市街道灰尘中重金属的一个最主要的特征——空间分布的差异性, 从数据的分析结果来看, 各小城镇重金属的含量具有较大的区域变异系数, 这说明各小城镇街道灰尘重金属含量的分布具有较大的空间差异性, 还需要就此做进一步的研究。由此, 本文将就各小城镇不同类型采样点街道灰尘重金属含量的空间分布特征进行分析和讨论。

5.3.2 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘重金属的空间分布特征

枫泾镇 (FJ) 各采样点按类型划分为三类: 居民区, 主要是位于枫泾镇中心人口居住密度大、交通流量较大的区域; 公路, 主要是城镇中心以外的车流量较大的大型公路, 路两边主要为农田, 如朱枫公路、亭枫公路等; 乡村主要是指离镇中心较远的农村地区, 人口居住密度较小, 周边主要是农田, 车流量较小。

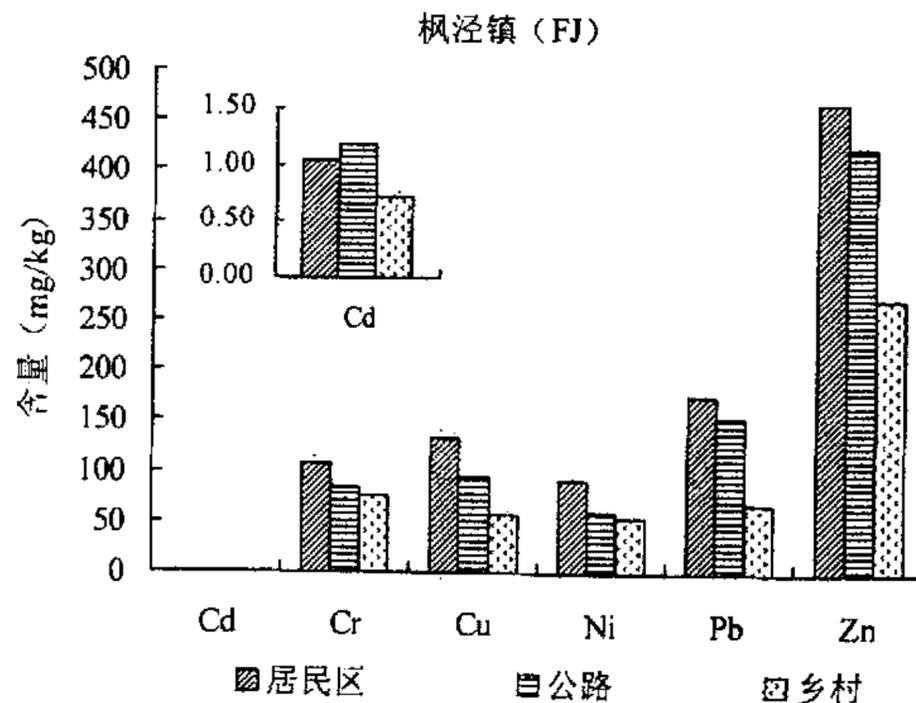


图 5-10 枫泾镇 (FJ) 不同类型采样点街道灰尘重金属平均含量比较

Fig. 5-10 the average content comparison of the heavy metals in the street dust of different-type sampling sites in Feng Jin town

枫泾镇不同类型采样点街道灰尘中各重金属的平均含量如图 5-10 所示, 各

重金属（除 Cd 外）均表现为：居住区 > 公路 > 乡村，其中居住区和公路街道灰尘中重金属 Cu、Pb 和 Zn 的含量均明显高于乡村。研究表明，Cu、Pb 和 Zn 这三种元素主要来源于汽车的尾气排放、车身磨损、轮胎老化、路面材料磨损等，由此说明了人类活动尤其是交通运输对街道灰尘中重金属具有较大的贡献；居住区各重金属元素高于公路，说明除了汽车交通运输活动对街道灰尘重金属的影响，在人类的生产生活（工业、城市建设等）过程中均会增加城市街道灰尘中重金属的污染负荷，如建筑表面含重金属 Pb 的涂料老化脱落经碾碎后进入到街道灰尘，从而造成街道灰尘中 Pb 含量的增加；另外，公路两边的土壤进入到路面灰尘中也会稀释公路灰尘中重金属的浓度。而 Cd 表现为：公路 > 居住区 > 乡村，研究表明街道灰尘中的 Cd 主要来源于车辆轮胎，轮胎中含有较高的 Cd，轮胎材料老化磨损后进入到路面灰尘中，所选取的公路车流量均较大且车型多是超重型货车，轮胎较易磨损，从而造成公路灰尘中 Cd 的含量高于居民区。

5.3.3 松江新区（SJ）街道灰尘重金属的空间分布特征

松江新区是正在建设中的新兴城区，主要发展方向是居住型的小城镇，采样点按类型也是划分为三类：新居住区，主要是刚建设开发好的地区，路面较干净整洁，路两边为新建好的居住区，由于是新建的区域，车流量较小；商业区主要是松江区的古城区，商业集中，人口密度较大，车流量较大；待开发的地区主要是指被规划为建筑用地的农田，有些在进行初步的施工，由于农田内已经不种植农作物导致地表裸露，土壤风干后在风的作用下产生大量的扬尘，施工车辆的往来又扬起大量的尘土进入空气，扬尘污染较为严重，该区域内来往的车辆主要为施工车辆。

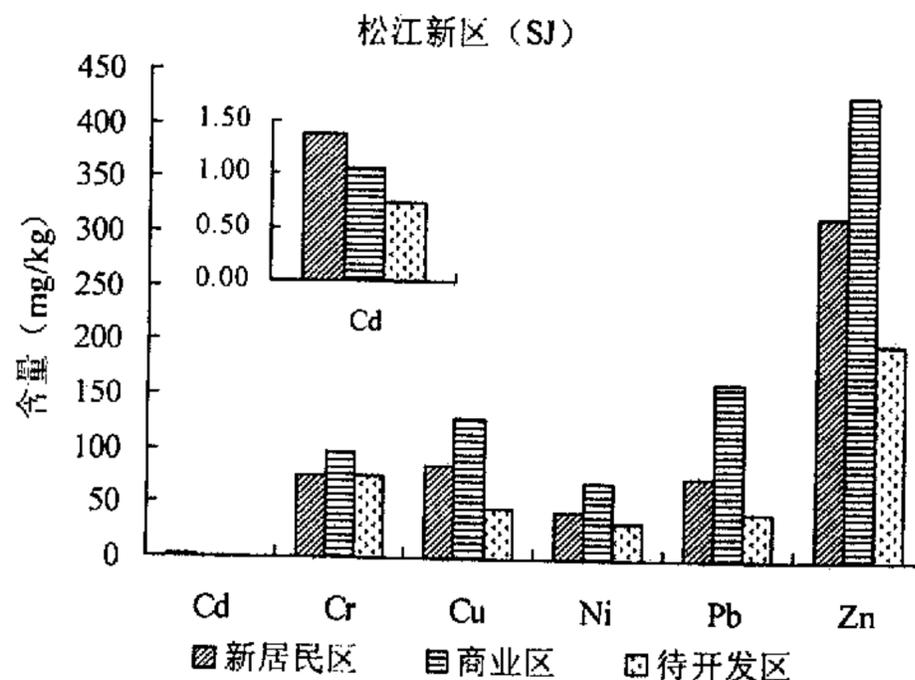


图 5-11 松江新区（SJ）不同类型采样点街道灰尘重金属平均含量比较

Fig. 5-11 the average content comparison of the heavy metals in the street dust of different-type sampling sites in Song Jiang New Urban Area

松江新区 (SJ) 不同类型区域中街道灰尘各重金属 (除重金属 Cd) 的平均含量均表现为: 商业区 > 新居民区 > 待开发区 (图 5-11); 其中商业区街道灰尘中重金属 Cu、Pb 和 Zn 的含量明显高于新居民区和待开发区, 分别是新居民区的 1.5、2.1 和 1.4 倍, 是待开发区的 2.8、3.7 和 2.1 倍。不同类型区域中街道灰尘重金属 Cd 表现为: 新居民区 > 商业区 > 待开发区。由于商业区位于古城区, 建成时间较长, 人口密集, 车流量较大, 导致街道灰尘中各重金属的含量较高; 新居民区虽然建成不久, 但是街道灰尘中重金属的含量仍高于待开发区, 说明在城镇的建设过程中, 由于各种含重金属元素材料的使用, 会导致街道灰尘中重金属污染负荷的增加, 如重金属 Cd, 路面上所使用的沥青以及路边栏杆上所涂刷的油漆中均含有重金属 Cd, 这可能是导致新居民区街道灰尘中重金属 Cd 含量高于商业区的原因之一。待开发区路面街道灰尘主要来源于周边裸露的土壤, 受人类活动影响较小, 重金属含量较低。

5.3.4 朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘重金属的空间分布特征

朱家角镇 (ZJJ) 为著名的旅游古镇, 各采样点按类型划分为以下四类: 居民区, 位于风景区外, 人口居住较为集中, 车流量较大; 风景区, 即古镇旅游区, 街道为石板路, 较为狭窄, 车辆较少且多为自行车, 也有部分电动车和燃油助动车, 街道两边建筑除部分用于居住外, 多数为一些特色食品店和餐馆, 商店和餐馆在使用煤气罐的同时也使用煤炭, 使用煤炭多用于食品的加热和加工, 并且这些煤炭炉多位于街道两侧, 部分当地居民仍在用煤球; 公路主要是镇中心以外的车流量较大的大型公路, 路两边多为农田, 如沪青平公路等; 乡村主要是指离镇中心较远的农村地区, 人口居住密度较小, 周边主要是农田, 车流量较小。

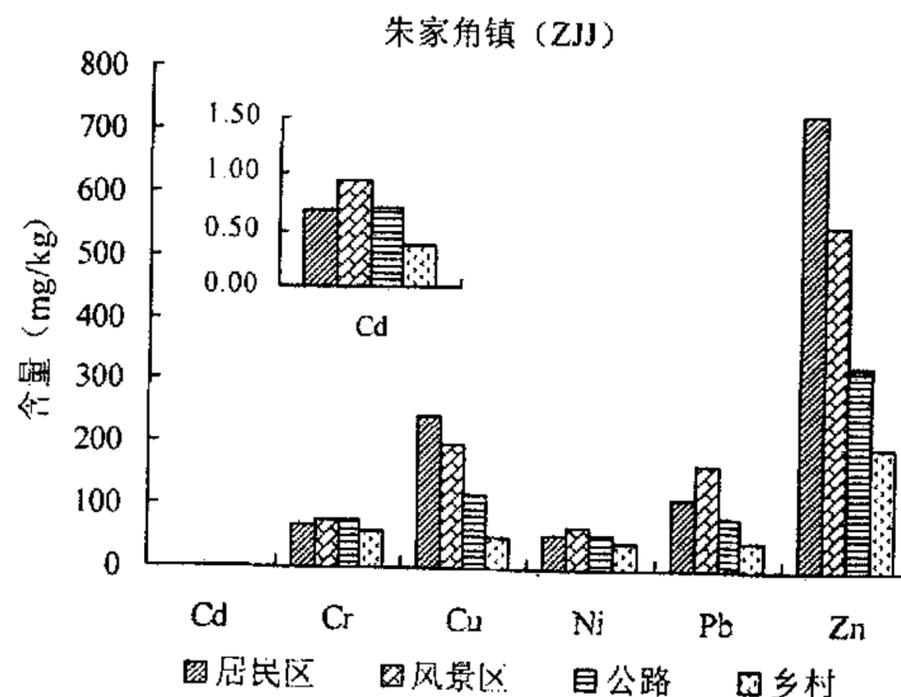


图 5-12 朱家角镇 (ZJJ) 不同类型采样点街道灰尘中重金属平均含量比较

Fig. 5-12 the average content comparison of the heavy metals in the street dust of different-type sampling sites in Zhu Jia-jiao town

朱家角镇 (ZJJ) 不同类型采样点街道灰尘重金属 Cu 和 Zn 均表现为: 居民区 > 风景区 > 公路 > 乡村, 重金属 Cd 和 Pb 均表现为: 风景区 > 居民区 > 公路 > 乡村, 而不同类型采样点街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 的含量则没有显著差异。居民区街道灰尘重金属 Cu 和 Zn 分别高出乡村 5.0 倍和 3.7 倍, 在四个采样点类型中含量最高, 这与该区域位于城镇中心, 受人类活动的影响和较大的车流量影响有关; 研究表明, 街道灰尘中 Cu 和 Zn 主要与车辆磨损、车辆轮胎的老化磨损和车流量有关 (Al-Rajhi et al., 1996; Yeung et al., 2003), 而风景区内几乎没有明显的车流量, Cu 和 Zn 的含量仍较高, 说明在风景区内, 还有其它的污染源导致街道灰尘中 Cu 和 Zn 的含量较高, 这种污染源可能与风景区内的生产生活方式有关; 与 Cu 和 Zn 相反, 重金属 Cd 和 Pb 的含量在风景区均高于居民区, Pb 除了来源于汽车的尾气排放, 煤炭的燃烧也可能导致 Pb 排放进入大气, 进一步沉降累积到街道灰尘中, 风景区内仍普遍存在的燃煤现象, 可能是导致灰尘中 Cd 和 Pb 含量高于居住区的原因之一。大型公路上重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量仅高于乡村, 这可能主要是因为公路两边农田里的土壤进入到路边灰尘中, 从而稀释了公路灰尘中这四种重金属的含量。

5.3.5 讨论

郊区三个小城镇枫泾镇 (FJ)、松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量均无显著性差异, 说明三个小城镇街道灰尘重金属污染状况总体上位于同一个水平上; 与市区相比, 街道灰尘重金属的含量虽然低于市区, 但仍高于环境背景值 (除重金属 Cr), 其中重金属 Cd、Pb 和 Zn 的污染较为严重。

各城镇不同类型采样点街道灰尘中重金属含量具有显著差异。枫泾镇 (FJ) 街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 表现为: 居住区 > 公路 > 乡村, Cd 表现为: 公路 > 居住区 > 乡村; 松江新区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 表现为: 商业区 > 新居民区 > 待开发区, Cd 表现为: 新居民区 > 商业区 > 待开发区; 朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中重金属 Cu 和 Zn 均表现为: 居民区 > 风景区 > 公路 > 乡村, 重金属 Cd 和 Pb 均表现为: 风景区 > 居民区 > 公路 > 乡村, 而重金属 Cr 和 Ni 含量的区域变化则没有显著差异。

虽然各城镇街道灰尘采样点类型的划分不同, 但从采样点的具体社会和环境特征以及各重金属含量的比较结果发现, 人口密集, 车流量较大的城镇中心街道灰尘各重金属的含量均较高, 其次为交通要道 (即镇级公路), 由于这些交通流量较大的镇级公路主要位于城镇周边, 公路两边的农田土壤在风化条件下易于进入到街道灰尘中从而稀释了街道灰尘中重金属的浓度; 乡村地区道路街道灰尘主要来源于农田土壤, 各重金属含量均较低。

5.4 城市街道灰尘重金属的季节变化

目前在国内外的研究中有关城市街道灰尘重金属季节变化规律的研究较少 (Chon et al., 1998), 本研究也只是在这方面进行一些初步的探讨。由于市区道路交通拥挤, 人为的清扫道路较为频繁, 样品的稳定性较差, 因此考虑到样品采集的便利性和样品的稳定性, 选取了上海郊区的三个小城镇作为研究对象, 分别是: 枫泾镇 (FJ)、松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ), 这三个小城镇均是上海市“十五计划”中“一城九镇”建设的示范城镇, 且各具特色, 目前处于开发建设中, 城市灰尘污染较为严重 (本论文 2.4)。通过对这三个小城镇街道灰尘重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Fe 和 Mn 在各季节的平均含量的分析, 初步研究了城市街道灰尘重金属的季节变化规律。

5.4.1 城市街道灰尘重金属 Cd 的季节变化

如图 5-13 所示, 各季节三个小城镇街道灰尘中 Cd 的平均含量均较高, 约是环境背景值的 4.8~11.8 倍。冬季和夏季朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘重金属 Cd 的平均含量均为 0.72mg/kg, 秋季含量较低, 为 0.57mg/kg; 松江新区 (SJ) 街道灰尘重金属 Cd 的平均含量表现为: 冬季 (1.41mg/kg) > 夏季 (1.01mg/kg) > 秋季 (0.78mg/kg)。枫泾镇 (FJ) 街道灰尘重金属 Cd 的平均含量也表现为冬季较高, 为 0.97mg/kg, 秋季和夏季含量相差不大, 分别为 0.86 和 0.82mg/kg。对三个小城镇街道灰尘中重金属 Cd 的含量做季节性单因子方差分析发现, 小城镇街道灰尘中重金属 Cd 的含量在各个季节均无显著变化。

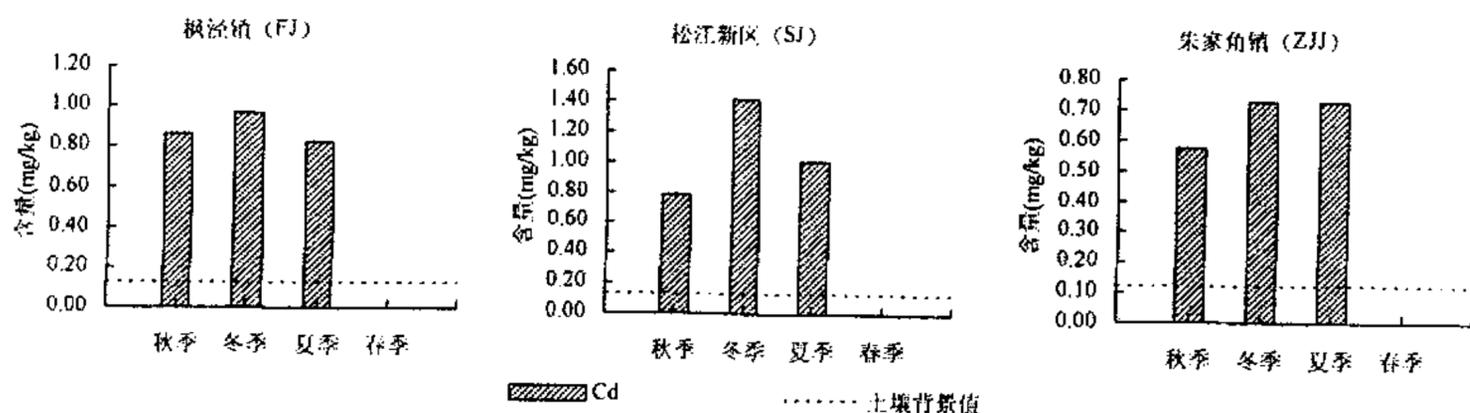


图 5-13 城市街道灰尘重金属 Cd 的季节变化

Fig. 5-13 the seasonal change of the Cd concentration in urban street dust

5.4.2 城市街道灰尘重金属 Cr 的季节变化

如图 5-14 所示, 三个小城镇街道灰尘重金属 Cr 含量表现为夏季较高, 且均高于环境背景值, 春季含量较低。枫泾镇和松江新区街道灰尘重金属 Cr 各季节含量均表现为: 夏季 > 秋季 > 冬季 > 春季, 枫泾镇和松江新区夏季含量分别为 179 和 155 mg/kg, 分别是春季含量的 3.4 倍和 2.7 倍。朱家角镇街道灰尘中重金属 Cr 各季节含量表现为: 夏季 (102mg/kg) > 冬季 (76mg/kg) > 秋季 (60mg/kg) > 春季 (54mg/kg), 夏季含量约为春季含量的 1.9 倍。分别对各小城镇街道灰尘

中 Cr 的含量做季节性单因子方差分析发现, 各小城镇街道灰尘中重金属 Cr 含量的季节变化显著 ($P < 0.01$)。

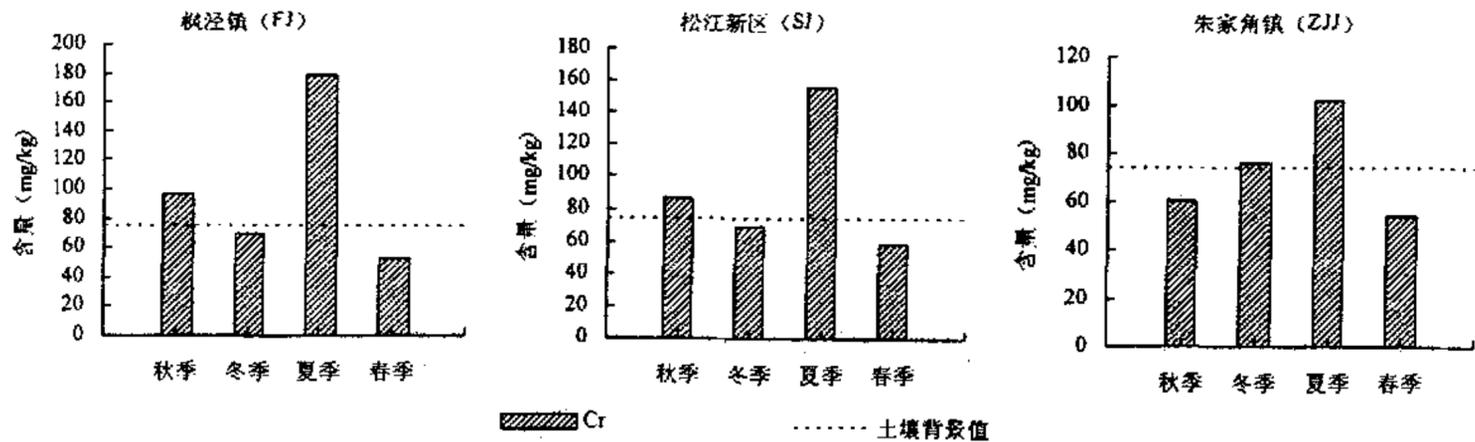


图 5-14 城市街道灰尘重金属 Cr 的季节变化

Fig. 5-14 the seasonal change of the Cr concentration in urban street dust

5.4.3 城市街道灰尘重金属 Cu 的季节变化

如图 5-15 所示, 各季节小城镇街道灰尘 Cu 的平均含量在 70~150mg/kg 之间, 约为环境背景值的 2.5~3.5 倍。各小城镇街道灰尘重金属 Cu 的含量在各季节均相差不大, 没有明显的变化规律 (图 5-15)。分别对三个小城镇街道灰尘中重金属 Cu 的含量做季节性单因子方差分析发现, 各小城镇街道灰尘中重金属 Cu 的含量在各季节均无显著变化。

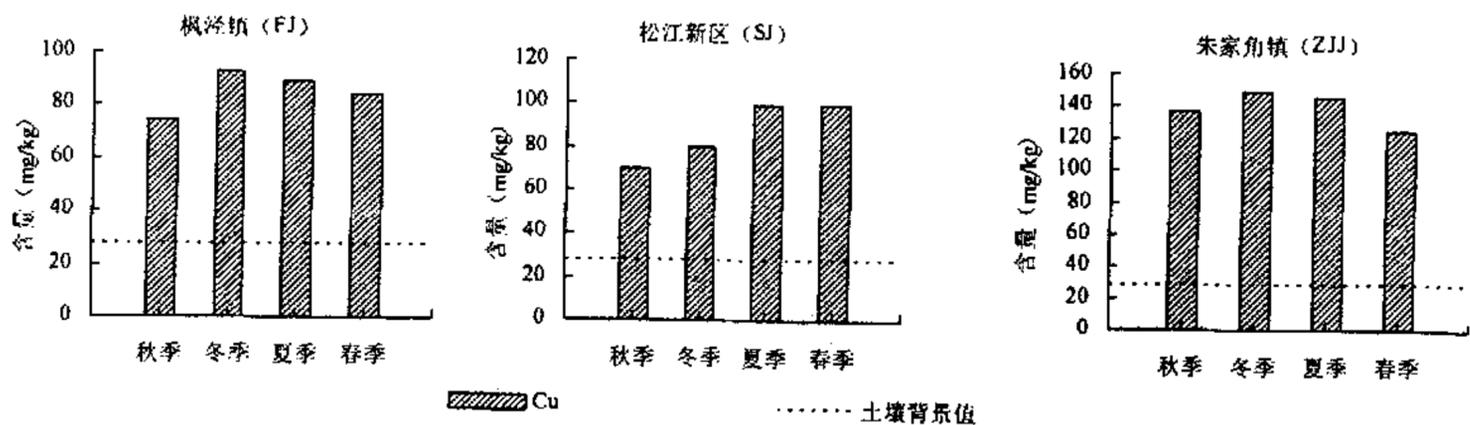


图 5-15 城市街道灰尘重金属 Cu 的季节变化

Fig. 5-15 the seasonal change of the Cu concentration in urban street dust

5.4.4 城市街道灰尘重金属 Ni 的季节变化

如图 5-16 所示, 各季节小城镇街道灰尘中 Ni 的平均含量在 40~140mg/kg 之间, 约为环境背景值的 1.3~4.4 倍。分别对各小城镇街道灰尘中 Ni 的含量做季节性单因子方差分析发现, 各小城镇街道灰尘中 Ni 的含量季节变化显著 ($P < 0.01$)。

各小城镇街道灰尘中 Ni 的含量在夏季含量均较高 (图 5-16), 春季含量均较低。枫泾镇 (FJ) 街道灰尘 Ni 的季节含量表现为: 夏季 (140mg/kg) > 秋季 (73mg/kg) > 冬季 (57mg/kg) > 春季 (37mg/kg), 夏季含量约为春季含量的 3.8 倍; 松江新区 (SJ) 街道灰尘 Ni 含量夏季较高, 为 98mg/kg, 约为春季含量的 2.8 倍, 秋季和冬季的含量相差不大; 朱家角镇 (ZJJ) Ni 的季节含量表现为:

夏季 (75mg/kg) > 冬季 (67mg/kg) > 秋季 (47mg/kg) > 春季 (40mg/kg), 夏季含量约为春季含量的 1.9 倍。

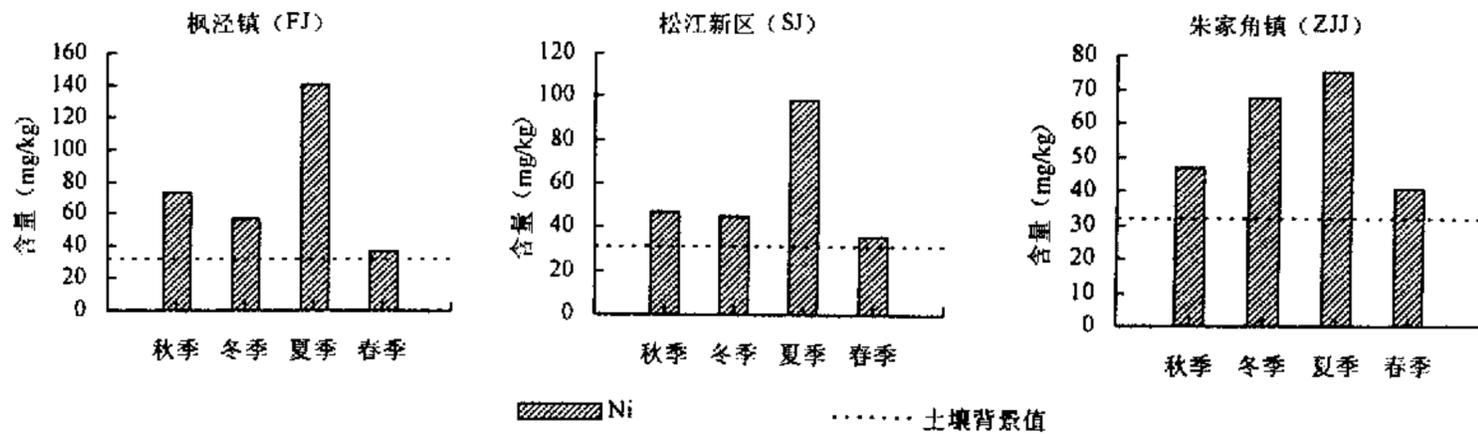


图 5-16 城市街道灰尘重金属 Ni 的季节变化

Fig. 5-16 the seasonal change of the Ni concentration in urban street dust

5.4.5 城市街道灰尘重金属 Pb 的季节变化

各季节小城镇街道灰尘中 Pb 的平均含量在 63~172mg/kg 之间, 约为环境背景值的 2.6~6.9 倍。分别对各小城镇街道灰尘中 Pb 的含量做季节性单因子方差分析发现, 小城镇街道灰尘中 Pb 的含量无显著性的季节变化。但从图 5-17 来看, 各小城镇街道灰尘中的 Pb 在冬、春两季的含量较秋、夏两季高, 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘 Pb 含量在冬季较高, 为 172mg/kg, 约为秋季的 2.1 倍, 松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘 Pb 含量在春季较高, 分别为 116mg/kg 和 125mg/kg, 约为秋季的 1.8 倍和 1.6 倍。

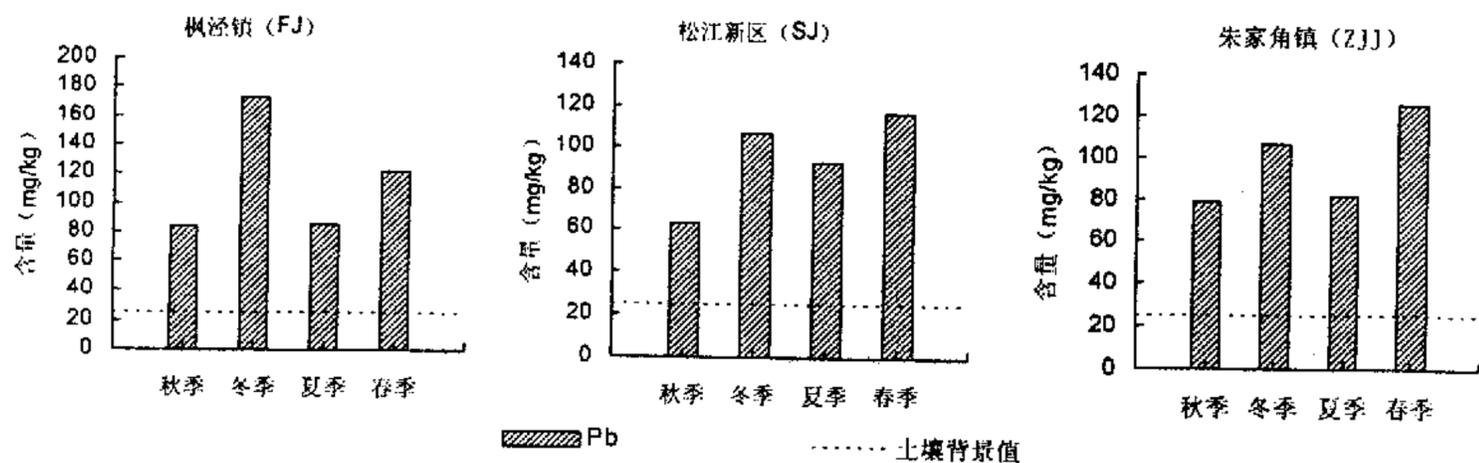


图 5-17 城市街道灰尘重金属 Pb 的季节变化

Fig. 5-17 the seasonal change of the Pb concentration in urban street dust

5.4.6 城市街道灰尘重金属 Zn 的季节变化

各季节小城镇街道灰尘中 Zn 的平均含量在 278~472mg/kg 之间, 约为环境背景值的 3.3~5.5 倍 (图 5-18)。分别对各小城镇街道灰尘中 Zn 的含量做季节性单因子方差分析发现, 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘中 Zn 的含量具有较显著的季节变化 ($P < 0.05$); 而松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中 Zn 的含量无显著性的季节变化。

枫泾镇 (FJ) 街道灰尘中 Zn 的含量表现为: 冬季 (472mg/kg) > 秋季 (426

mg/kg) > 夏季 (336 mg/kg) > 春季 (252 mg/kg); 松江新区 (SJ) 表现为冬、春两季平均含量相差不大, 分别为 350 和 346mg/kg, 高出秋、夏两季含量 13%~26%左右; 朱家角镇 (ZJJ) 表现为秋、春两季含量 (分别为 456 和 431mg/kg) 高于冬、夏两季 7%~23%左右。

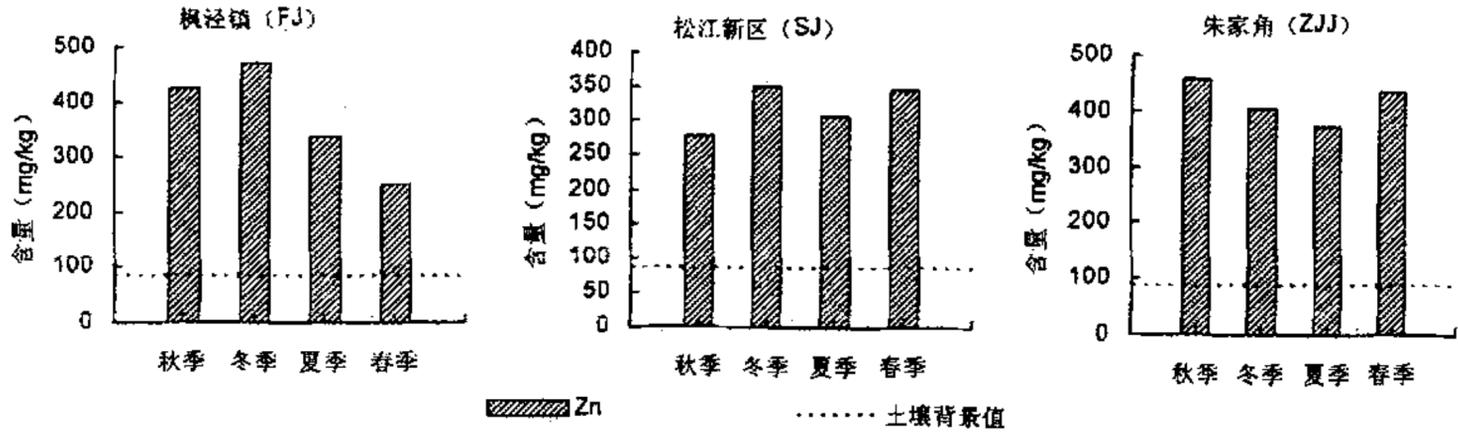


图 5-18 城市街道灰尘重金属 Zn 的季节变化

Fig. 5-18 the seasonal change of the Zn concentration in urban street dust

5.4.7 城市街道灰尘重金属 Fe 的季节变化

各季节小城镇街道灰尘中 Fe 的平均含量在 28.18~32.51 (*10³mg/kg)之间, 各小城镇街道灰尘中 Fe 的含量在冬季均较低, 而夏季均略高于秋季 (图 5-19), 总体上表现为夏季 > 秋季 > 冬季。分别对各小城镇街道灰尘中 Fe 的含量做季节性单因子方差分析发现, 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘中 Fe 的含量季节性变化较显著 (P < 0.05), 而松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中 Fe 的含量季节性变化不显著。

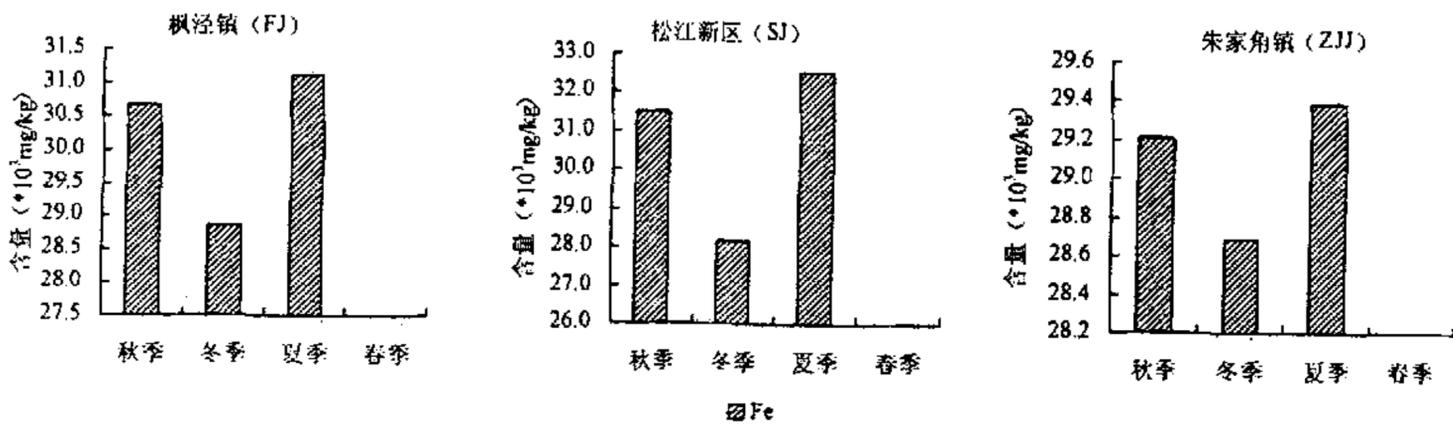


图 5-19 城市街道灰尘重金属 Fe 的季节变化

Fig. 5-19 the seasonal change of the Fe concentration in urban street dust

5.4.8 城市街道灰尘重金属 Mn 的季节变化

如图 5-20 所示, 各季节小城镇街道灰尘中 Mn 的含量在 589~785mg/kg, 约为环境背景值 1.1~1.4 倍。枫泾镇 (FJ) 秋季 Mn 的含量较高, 为 785mg/kg, 而冬、夏两季含量相差不大, 分别为 699mg/kg 和 701mg/kg; 松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 各季节 Mn 的含量无明显变化。分别对各小城镇街道灰尘中 Mn 的含量做季节性单因子方差分析发现, 各小城镇街道灰尘 Mn 的含量无显著的季

节性变化。

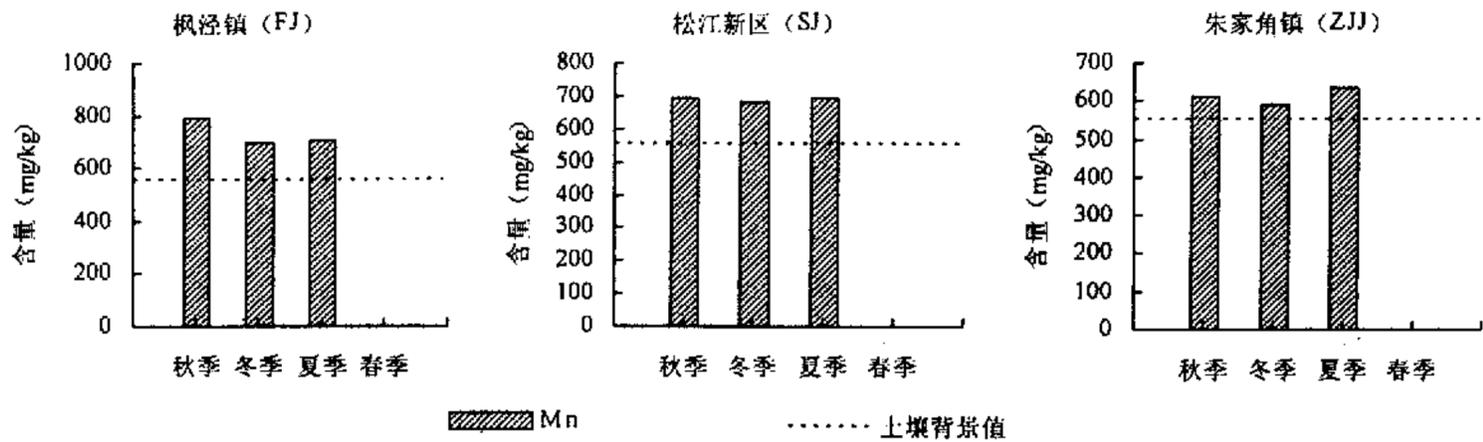


图 5-20 城市街道灰尘重金属 Mn 的季节变化

Fig. 5-20 the seasonal change of the Mn concentration in urban street dust

5.4.9 讨论

对枫泾镇 (FJ)、松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 这三个小城镇街道灰尘重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Fe 和 Mn 的季节变化分析发现, 各城镇街道灰尘中重金属 Cd、Cu、Pb 和 Mn 含量无显著的季节性变化; 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘中重金属 Zn 和 Fe 含量季节性变化显著 ($P < 0.05$), 松江新区和朱家角镇街道灰尘重金属 Zn 和 Fe 含量无显著季节性变化; 重金属 Cr 和 Ni 含量季节性变化显著 ($P < 0.01$), 且季节变化规律相似, 主要表现为夏季含量较高, 春季含量较低, 夏季 Cr 的含量在 102~179mg/kg 之间, 是春季含量的 1.9~3.4 倍, 夏季 Ni 的含量在 75~140mg/kg 之间, 是春季含量的 1.9~3.8 倍。

5.5 城市街道灰尘重金属的来源分析

国内外研究中, 对于城市街道灰尘重金属的来源分析所得结论不同, 但总的来说, 城市街道灰尘重金属主要受汽车交通运输活动 (如汽车尾气排放、轮胎的磨损)、工业活动 (如工业废气排放) 和城市建设等人为活动的影响。元素相关分析、因子分析、主成分分析法、聚类法等统计学方法被广泛的应用在街道灰尘中重金属的判源上 (本论文 1.2.4)。本文主要采用重金属元素和有机质的相关分析和主成分分析法对上海城市街道灰尘重金属的来源进行初步分析。

5.5.1 城市街道灰尘重金属的相关分析

5.5.1.1 小城镇街道灰尘重金属的相关分析

枫泾镇 (FJ)、松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中重金属与有机质含量的 Pearson 相关系数分别如表 5-3、表 5-4 和表 5-5 所示。

如表 5-3 所示, 枫泾镇街道灰尘中重金属 Cd 和 Zn 与除 Cr 以外的其它重金属和有机质均具有显著性相关 ($P < 0.01$); 重金属 Cr 仅与 Ni ($P < 0.01$)、Fe ($P < 0.05$) 具有较好的相关性; 街道灰尘重金属 Cd、Cu、Fe、Mn、Ni 和 Zn 两两之间均具有较好的相关性, 说明这几种元素物源相同, 其中 Cu、Fe 和 Mn 与

有机质均不相关；Ni 与 Pb 无显著性相关，而与其它重金属均具有较好的相关性；Pb 与 Cd、Mn、Zn 和有机质具有较好的相关性。

表 5-3 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘中重金属与有机质含量的 Pearson 相关系数

Tab. 5-3 the Pearson correlative coefficient of heavy metals and organic matter in street dust of

| Fen Jing Town | | | | | | | | |
|---------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | 有机质 |
| Cd | 0.19 | 0.55** | 0.66** | 0.67** | 0.43** | 0.64** | 0.85** | 0.71** |
| Cr | | 0.08 | 0.37* | 0.07 | 0.89** | -0.00 | 0.17 | 0.34 |
| Cu | | | 0.50** | 0.47** | 0.26* | 0.22 | 0.38** | -0.08 |
| Fe | | | | 0.76** | 0.62** | 0.30 | 0.75** | 0.25 |
| Mn | | | | | 0.36* | 0.37* | 0.74** | -0.31 |
| Ni | | | | | | 0.11 | 0.47** | 0.38* |
| Pb | | | | | | | 0.40** | 0.41* |
| Zn | | | | | | | | 0.70** |

** 相关系数在 0.01 概率水平上显著

* 相关系数在 0.05 概率水平上显著

如表 5-4, 松江新区街道灰尘中重金属 Cd 与其它重金属和有机质均不相关, 除重金属 Cd 以外, 其它重金属两两之间均存在较好的相关性 (除 Pb-Cr), 说明它们具有相同的来源; 重金属 Cu、Ni、Pb 和 Zn 与有机质具有较好的相关性。Fe 和 Mn 与有机质无显著性相关。

表 5-4 松江新区 (SJ) 街道灰尘中重金属与有机质含量的 Pearson 相关系数

Tab. 5-4 the Pearson correlative coefficient of heavy metals and organic matter in street dust of

| Song Jiang New Area | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | 有机质 |
| Cd | -0.13 | 0.09 | -0.01 | 0.25 | -0.10 | 0.03 | 0.13 | 0.08 |
| Cr | | 0.34* | 0.54** | 0.45** | 0.83** | 0.27 | 0.28* | 0.32 |
| Cu | | | 0.62** | 0.58** | 0.51** | 0.84** | 0.79** | 0.72** |
| Fe | | | | 0.71** | 0.58** | 0.49** | 0.37* | 0.49 |
| Mn | | | | | 0.40* | 0.44** | 0.36* | 0.45 |
| Ni | | | | | | 0.42** | 0.49** | 0.47* |
| Pb | | | | | | | 0.81** | 0.79** |
| Zn | | | | | | | | 0.80** |

** 相关系数在 0.01 概率水平上显著

* 相关系数在 0.05 概率水平上显著

如表 5-5, 朱家角镇街道灰尘中 Cd 与 Cu、Mn 和 Pb 具有较好的相关性, 而重金属 Cr 仅与 Ni 具有显著性相关 ($P < 0.01$); Cu、Fe、Mn 和 Pb 两两之间有较好的相关性, 但 Cu、Fe 和 Mn 与有机质均无显著性相关; Pb 与其它重金属 (除 Cr) 和有机质均具有较好的相关性; Zn 与 Cu、Pb、有机质均具有较好的相关性。

表 5-5 朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中重金属与有机质含量的 Pearson 相关系数

Tab. 5-5 the Pearson correlative coefficient of heavy metals and organic matter in street dust of

| Zhu Jia-jiao Town | | | | | | | | |
|-------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | 有机质 |
| Cd | 0.13 | 0.53** | 0.26 | 0.37* | 0.24 | 0.64** | 0.32 | -0.26 |
| Cr | | 0.04 | 0.24 | 0.14 | 0.82** | 0.06 | -0.08 | 0.06 |
| Cu | | | 0.45** | 0.33* | 0.24 | 0.61** | 0.74** | 0.26 |
| Fe | | | | 0.68** | 0.44** | 0.53** | 0.16 | 0.15 |
| Mn | | | | | 0.23 | 0.38* | 0.17 | -0.20 |
| Ni | | | | | | 0.34* | 0.10 | 0.35 |
| Pb | | | | | | | 0.51** | 0.65** |
| Zn | | | | | | | | 0.50* |

** 相关系数在 0.01 概率水平上显著

* 相关系数在 0.05 概率水平上显著

表 5-6 市区街道灰尘中重金属与有机质含量的 Pearson 相关系数

Tab. 5-6 the Pearson correlative coefficient of heavy metals and organic matter in street dust of

| Shanghai urban area | | | | | | | | |
|---------------------|------|-------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | 有机质 |
| Cd | 0.42 | 0.68* | 0.64 | 0.49 | 0.91** | 0.61 | 0.85** | 0.59 |
| Cr | | 0.70* | 0.30 | 0.30 | 0.53 | 0.60 | 0.60 | 0.31 |
| Cu | | | 0.38 | 0.28 | 0.78* | 0.88** | 0.85** | 0.72* |
| Fe | | | | 0.95** | 0.52 | 0.05 | 0.34 | -0.13 |
| Mn | | | | | 0.35 | -0.12 | 0.19 | -0.22 |
| Ni | | | | | | 0.74* | 0.88** | 0.68* |
| Pb | | | | | | | 0.90** | 0.82** |
| Zn | | | | | | | | 0.75* |

** 相关系数在 0.01 概率水平上显著

* 相关系数在 0.05 概率水平上显著

如表 5-6, 市区街道灰尘中重金属 Cd 与 Cu、Ni 和 Zn 具有较好的相关性,

Cr 仅与 Cu 具有较好的相关性 ($P < 0.05$), Pb、Cu、Ni、Zn 和有机质两两之间均存在较好的相关性, 其中, Pb-Zn 的相关系数 r 高达 0.90; Fe 和 Mn 显著性相关 ($r = 0.95$; $P < 0.05$), 但与其它元素和有机质均不相关。

5.5.1.2 市区街道灰尘重金属的相关分析

如表 5-7, 市区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和有机质两两之间均存在显著的相关性 ($P < 0.01$), 除 Pb-Cr、Pb-Ni 间不存在明显的相关性。Pb 与 Cr、Ni 不存在相关性, 而 Cr 和 Ni 存在显著性相关, 说明 Cr 和 Ni 具有与 Pb 不同的来源。各重金属与有机质的显著相关, 说明街道灰尘有机质是重金属的一个重要载体。

表 5-7 市区街道灰尘中重金属与有机质含量的 Pearson 相关系数

Tab. 5-7 the Pearson correlative coefficient of heavy metals and organic matter in street dust of

| Shanghai urban area | | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Cu | Ni | Pb | Zn | 有机质 |
| Cr | 0.32** | 0.56** | 0.09 | 0.28** | 0.19** |
| Cu | | 0.39** | 0.37** | 0.68** | 0.42** |
| Ni | | | 0.11 | 0.29** | 0.17** |
| Pb | | | | 0.42** | 0.21** |
| Zn | | | | | 0.65** |

** 相关系数在 0.01 概率水平上显著

* 相关系数在 0.05 概率水平上显著

5.5.1.3 讨论

由小城镇街道灰尘重金属与有机质的相关分析发现, 三个小城镇街道灰尘中均存在着下列三对具有显著相关性的元素组: Pb-Zn-有机质、Cr-Ni 和 Fe-Mn, 说明在这三个小城镇街道灰尘中这几种元素具有相同的物源; 同时各小城镇街道灰尘重金属与有机质的相关性也存在着差异: 枫泾镇街道灰尘重金属 Cd、Cu、Fe、Mn、Ni 和 Zn 两两之间均具有较好的相关性; 松江新区街道灰尘中除重金属 Cd 以外, 其它重金属两两之间均存在较好的相关性 (除 Pb-Cr); 朱家角镇街道灰尘中重金属 Cu、Fe、Mn 和 Pb 两两之间有较好的相关性, 说明各小城镇街道灰尘重金属的来源受具体环境影响, 存在一定的差异。与市区相比, 市区街道灰尘重金属 Pb、Cu、Ni、Zn 和有机质两两之间均存在较好的相关性, Fe 和 Mn 具有显著性相关, 但是与其它元素和有机质均不相关。由于街道灰尘中 Fe、Mn 这两种元素主要来源于土壤和岩石的风化, 受人类活动影响较小, 说明风化的土壤等物质是小城镇街道灰尘重金属的主要来源之一。

市区 (外环线以内区域) 街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和有机质两

两之间均存在显著的相关性,除 Pb-Cr、Pb-Ni 间不存在明显的相关性。Pb 与 Cr、Ni 不存在相关性,而 Cr 和 Ni 存在显著性相关,由于城市街道灰尘重金属 Pb 主要来源于汽车尾气排放,而 Cr 和 Ni 与 Pb 无显著相关性,说明 Cr 和 Ni 具有与 Pb 不同的来源。市区街道灰尘各重金属与有机质的显著相关,说明街道灰尘有机质是重金属的一个重要载体。

5.5.2 城市街道灰尘重金属的主成分分析

运用 SPSS 统计软件包,采用最大正交旋转法对各小城镇和市区街道灰尘中重金属及有机质含量进行了主成分分析(PCA)。主成分分析的结果表明,各小城镇前三个主成分可以解释总变量的 90%左右,市区前两个主成分可以解释总变量的 74.4%。

5.5.2.1 小城镇街道灰尘重金属的主成分分析

三个小城镇街道灰尘重金属与有机质在前三个主成分上的因子载荷列于表 5-8。在第一主成分(PC1)上,枫泾镇街道灰尘中的重金属 Cd、Pb、Zn,松江新区和朱家角镇街道灰尘中的 Cu、Pb、Zn,均表现出较高的正载荷,研究表明(Al-Rajhi et al., 1996; De Miguel et al., 1997; Li X. et al., 2001; Madany et al., 1994; Yeung et al., 2003) Pb 主要来源于汽车尾气排放,Zn 和 Cd 主要来源于汽车轮胎的老化磨损,Cu、Cd、Zn 还来源于汽油、车体的磨损等,说明 PC1 主要代表汽车交通运输活动的影响;另外,枫泾镇和松江新区街道灰尘有机质在 PC1 上的载荷也很高,且与 PC1 上负荷较高的重金属之间均存在较好的相关性(表 5-3, 表 5-4),说明这几种重金属主要吸附在有机质上。

表 5-8 小城镇街道灰尘中重金属与有机质在前三个主成分上的因子载荷

Tab. 5-8 the factor load of the heavy metals and organic matter on the former three principal components

| | 枫泾镇 (FJ) | | | 松江新区 (SJ) | | | 朱家角镇 (ZJJ) | | |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | PC1 (58.2%) | PC2 (19.2%) | PC3 (15.1%) | PC1 (64.3%) | PC2 (17.5%) | PC3 (12.9%) | PC1 (37.0%) | PC2 (29.6%) | PC3 (16.6%) |
| Cd | 0.94 | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.99 | 0.02 | 0.09 | -0.87 |
| Cr | 0.29 | 0.95 | -0.01 | 0.35 | 0.92 | 0.03 | -0.13 | 0.95 | 0.01 |
| Cu | 0.20 | 0.01 | 0.97 | 0.94 | 0.11 | -0.17 | 0.88 | -0.16 | -0.15 |
| Ni | 0.36 | 0.92 | 0.02 | 0.56 | 0.80 | 0.12 | 0.11 | 0.98 | 0.11 |
| Pb | 0.90 | 0.24 | 0.18 | 0.95 | 0.09 | 0.05 | 0.89 | 0.19 | 0.10 |
| Zn | 0.89 | 0.10 | 0.30 | 0.92 | 0.26 | 0.03 | 0.93 | -0.05 | 0.21 |
| 有机质 | 0.86 | 0.14 | -0.32 | 0.97 | -0.02 | 0.08 | 0.20 | 0.28 | 0.69 |

* 括号中的百分数为主成分在总变量中的贡献率。

在第二主成分 (PC2) 上, 各城镇街道灰尘中重金属 Cr 和 Ni 均具有较高的正载荷(表 5-8), 且三个小城镇街道灰尘中 Cr 和 Ni 之间均存在显著的相关性(表 5-3, 表 5-4, 表 5-5)。自然界中的 Cr 主要以亚铬酸盐 (FeCr_2O_4) 的形式存在于超基性岩或基性岩中, 对风化过程具有较强的抵抗力, 且 Cr 和 Ni 具有较相似的地球化学行为 (毕春娟, 2004), 车体表面的金属电镀层中含有 Cr 和 Ni 的合金, 因此, Cr 和 Ni 之间存在着较好的相关性。研究发现 (Madany et al., 1994), 城市街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 可能来源于车体所用的含 Cr 和 Ni 的合金材料和路面上所用的黄色油漆, 也有研究认为 (Al-Rajhi et al., 1996; Anju, 2003) 街道灰尘中的 Cr 和 Ni 主要来源于工业污染源。各小城镇在研究区域范围内并没有较大的工业污染源存在, 且灰尘中 Cr、Ni 的含量并不高, 所以可以认为 PC2 主要代表岩石和土壤的风化。但由表 5-8 也发现, 枫泾镇街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 在 PC1 上的载荷值分别达到了 0.29 和 0.36, 松江新区街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 在 PC1 上的载荷值也分别达到了 0.35 和 0.56, 由此说明街道灰尘中 Cr 和 Ni 也受到了汽车交通活动的影响。

在第三主成分 (PC3) 上, 各小城镇因子载荷较高的元素有所不同。枫泾镇街道灰尘重金属 Cu 在 PC3 上具有较高的正载荷, 枫泾镇街道灰尘 Cu 的平均含量为 85mg/kg, 约为环境背景值的三倍, Cu 与 Cd、Zn、Fe、Mn 和 Ni 具有较好的相关性, 但与 Pb、Cr 和有机质无显著性相关 (表 5-3), Cu 在 PC1 上的载荷也达到了 0.20, 但在 PC2 上的载荷只有 0.01, 说明枫泾镇街道灰尘重金属 Cu 虽然也受到汽车交通活动的影响, 但主要还是由其它来源输入; 松江新区街道灰尘重金属 Cd 在 PC3 上具有较高的正载荷, 将它与其它元素区分开来, 由于 Cd 与其它重金属元素和有机质均不存在显著的相关性 (表 5-4), 而松江新区街道灰尘中重金属 Cd 的含量明显高于其它两个小城镇 (图 5-9), 说明 Cd 另有来源, 这可能主要是与松江新区的建设活动有关。朱家角镇街道灰尘的有机质在第三主成分 (PC3) 上较高的正载荷, 朱家角镇街道灰尘中有机质的平均含量为 3.7%, 位于生活区和风景区街道灰尘有机质的含量较高, 由于有机质主要来源于生活垃圾, 可以认为朱家角镇的 PC3 主要代表生活污染, 有机质在 PC1 和 PC2 上的正载荷分别为 0.20 和 0.28, 说明有机质是重金属的一个重要载体, 有机质部分来源于汽车尾气排放和土壤、岩石的风化。

5.5.2.2 市区街道灰尘重金属的主成分分析

在第一主成分 (PC1) 上, 重金属 Cu、Pb 和 Zn 均表现出较高的正载荷 (表 5-9), 说明 PC1 主要代表汽车交通污染源, 而有机质在 PC1 上具有较高的正载荷, 且有机质与 Cu、Pb 和 Zn 均具有显著相关性 (表 5-7), 说明 Cu、Pb 和 Zn 主要吸附在灰尘中的有机质上。

在第二主成分 (PC2) 上, 重金属 Cr 和 Ni 具有较高的正载荷, 将这两种元素与其它元素区分开来 (表 5-9)。由表 5-7, 市区街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 与 Cu、Zn 间均存在显著相关性, 但与重金属 Pb 无显著性相关, 从市区街道灰尘重金属 Cr、Ni 的空间分布特征来看 (图 5-4, 图 5-6), Cr 和 Ni 具有明显的与 Cu、Pb、Zn 不同的污染特征, 说明 Cr 和 Ni 代表与汽车交通运输活动不同的污染源。研究表明 (Al-Rajhi et al., 1996; Anju, 2003), Cr 和 Ni 可能主要来源于工业污染源。从 Cr 和 Ni 在市区的空间分布特征来看, 很有可能受到分布于外环线附近的工业企业污染物 (如废气) 排放的影响, 因此可以认为 PC2 主要代表工业污染源。由表 5-9 发现, Cr 和 Ni 在 PC1 上的载荷也分别达到了 0.53 和 0.55, 且与 Cu、Zn 均具有较好的相关性 (表 5-7), 说明市区街道灰尘中重金属 Cr 和 Ni 也受到了汽车交通运输活动的影响。

表 5-9 市区街道灰尘中重金属与有机质在前两个主成分上的因子载荷

Tab. 5-9 the factor load of the heavy metals and organic matter on the former two principal

| | components | |
|-----|-------------|-------------|
| | PC1 (53.9%) | PC2 (20.5%) |
| Cr | 0.53 | 0.70 |
| Cu | 0.84 | -0.05 |
| Ni | 0.55 | 0.69 |
| Pb | 0.84 | -0.29 |
| Zn | 0.87 | -0.26 |
| 有机质 | 0.70 | -0.34 |

* 括号中的百分数为主成分在总变量中的贡献率。

5.5.2.3 讨论

通过小城镇街道灰尘重金属和有机质的主成分分析发现: 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘中的 Cd、Pb 和 Zn、松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中的 Cu、Pb 和 Zn 主要来源于汽车交通污染, 各城镇街道灰尘中的 Cr 和 Ni 主要来源于岩石和土壤的风化, 同时也受到汽车交通污染源的影响, 还有一些未知的污染源对城镇街道灰尘中重金属有特殊贡献, 如枫泾镇街道灰尘中的 Cu 的来源、松江新区街道灰尘中的 Cd 的来源, 还需要进一步探讨; 有机质是各重金属的一个主要载体, 朱家角镇街道灰尘受生活污染较为明显。

对市区街道灰尘重金属和有机质应用主成分分析发现: 市区街道灰尘中重金属 Cu、Pb 和 Zn 主要来源于汽车交通污染, Cr 和 Ni 主要来源于工业污染源, 有机质是重金属的一个重要载体。

5.5.3 城市街道灰尘重金属的初步判源

对市郊小城镇和市区街道灰尘重金属和有机质的相关分析和主成分分析的结果表明: 郊区小城镇街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染, 其次来源于岩石和土壤的风化, 郊区城镇还存在着一些未知的污染源对街道灰尘中重金属有特殊贡献; 与郊区城镇相比, 市区街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染, 其次主要来源于工业污染。

5.6 小结

1. 市区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 105、152、65、196 和 584 mg/kg, 分别为环境背景值的 1.4、5.4、2.1、7.9 和 6.9 倍; 郊区城镇中心街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 110、253、100、237 和 721 mg/kg, 分别为环境背景值的 1.5、8.9、3.1、9.3 和 8.4 倍。
2. 市区街道灰尘各重金属含量的空间分布差异较大, 局部污染严重: 市区尤其是内环线以内区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染严重, 其平均含量分别为 246、359 和 912 mg/kg, 分别为环境背景值的 8.8、14.5 和 10.7 倍; 污染中心主要位于四川北路、徐家汇、陆家嘴等商业区和交通要道; 市区街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 的污染相对较轻, Cr 和 Ni 的污染中心主要位于外环线附近和浦东新区陆家嘴商贸区 (近内环线), 污染中心街道灰尘重金属 Cr 的含量在 495~1325mg/kg 之间, Ni 的含量在 319~650mg/kg 之间, 市区内环线以内没有出现 Cr 和 Ni 的污染中心。
3. 郊区城镇不同类型采样点街道灰尘中重金属含量具有显著差异。枫泾镇 (FJ) 街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 表现为: 居住区 > 公路 > 乡村, Cd 表现为: 公路 > 居住区 > 乡村; 松江新区 (SJ) 街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 表现为: 商业区 > 新居民区 > 待开发区, Cd 表现为: 新居民区 > 商业区 > 待开发区; 朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘中重金属 Cu 和 Zn 均表现为: 居民区 > 风景区 > 公路 > 乡村, 重金属 Cd 和 Pb 均表现为: 风景区 > 居民区 > 公路 > 乡村, 而重金属 Cr 和 Ni 的区域差异不显著。
4. 郊区城镇街道灰尘重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Fe 和 Mn 含量的季节变化的分析结果表明, 各城镇街道灰尘中重金属 Cd、Cu、Pb 和 Mn 含量无显著的季节性变化; 枫泾镇 (FJ) 街道灰尘重金属 Zn 和 Fe 含量季节性变化显著, 松江新区 (SJ) 和朱家角镇 (ZJJ) 街道灰尘重金属 Zn 和 Fe 含量无显著季节性变化; 重金属 Cr 和 Ni 的含量季节性变化显著, 且季节变化规律相似, 主要表现为夏季含量较高, 春季含量较低, 夏季 Cr 的含量是春季含量的 1.9~3.4 倍, 夏季 Ni 的含量是春季含量的 1.9~3.8 倍。

5. 市郊小城镇和市区街道灰尘重金属和有机质的相关分析和主成分分析的结果表明：郊区小城镇街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染，其次来源于岩石和土壤的风化，郊区城镇还存在着一些未知的污染源对街道灰尘中重金属有特殊贡献；与郊区城镇相比，市区街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染，其次主要来源于工业污染源。

6 上海城市街道灰尘重金属的赋存形态及其生物有效性

6.1 城市街道灰尘重金属的赋存形态

从小城镇街道灰尘样品中选取了 9 个样品, 从市区街道灰尘样品中选取了 11 个样品, 分析了街道灰尘中各重金属的赋存形态, 同时提取了标准样品 GSD-9 并分析了空白试剂以进行实验质量控制。各样品的基本理化特性包括 pH、有机质和平均粒径以及重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量如表 6-1 和表 6-2 所示。

表 6-1 所选小城镇街道灰尘样品的基本理化特性和重金属含量

Tab. 6-1 the basic physical and chemical characteristic and heavy metal concentrations in the selected street dust samples of small towns (mg/kg)

| 编号 | 样品 | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | 有机质(%) | pH | 平均粒径(μm) |
|----|-------|-----|-----|-----|-----|------|--------|------|-----------------------|
| 1 | 松江-3 | 107 | 459 | 72 | 247 | 659 | 4.80 | 9.96 | 154.5 |
| 2 | 枫泾-3 | 79 | 178 | 59 | 181 | 464 | 5.84 | 9.52 | 218.3 |
| 3 | 朱家角-3 | 98 | 119 | 45 | 175 | 507 | 4.83 | 8.41 | 173.9 |
| 4 | 嘉定-1 | 146 | 648 | 261 | 310 | 1187 | 8.90 | 9.16 | 162.9 |
| 5 | 罗店-2 | 136 | 242 | 100 | 356 | 1600 | 14.39 | 9.67 | 175.8 |
| 6 | 川沙-2 | 62 | 115 | 49 | 198 | 543 | 3.94 | 9.01 | 140.1 |
| 7 | 惠南-1 | 123 | 206 | 69 | 201 | 700 | 8.46 | 9.18 | 172.1 |
| 8 | 吴泾-2 | 86 | 162 | 76 | 262 | 408 | 7.78 | 9.20 | 148.3 |
| 9 | 南桥-1 | 179 | 162 | 108 | 159 | 557 | 4.61 | 9.52 | 164.5 |

表 6-2 所选市区街道灰尘样品的基本理化特性和重金属含量

Tab. 6-2 the basic physical chemical characteristic and heavy metal concentrations in the selected street dust samples of urban area (mg/kg)

| 编号 | 样品 | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | 有机质(%) | pH | 平均粒径(μm) |
|----|-----|------|-----|-----|-----|------|--------|-------|-----------------------|
| 10 | 9 | 94 | 97 | 32 | 90 | 285 | 6.30 | 10.54 | 112.5 |
| 11 | 28 | 130 | 289 | 94 | 338 | 1003 | 5.79 | 9.32 | 104.2 |
| 12 | 53 | 105 | 191 | 121 | 244 | 543 | 4.60 | 9.18 | 116.8 |
| 13 | 69 | 177 | 267 | 139 | 612 | 1439 | 11.74 | 9.02 | 128.7 |
| 14 | 80 | 91 | 185 | 47 | 219 | 527 | 6.81 | 10.31 | 179.4 |
| 15 | 89 | 160 | 308 | 56 | 283 | 875 | 6.81 | 9.77 | 177.5 |
| 16 | 96 | 1233 | 291 | 109 | 314 | 861 | 9.20 | 10.50 | 177.3 |
| 17 | 119 | 82 | 179 | 53 | 199 | 637 | 6.35 | 9.90 | 107.5 |
| 18 | 142 | 110 | 106 | 58 | 117 | 725 | 3.24 | 8.49 | 122.3 |
| 19 | 161 | 120 | 201 | 78 | 242 | 823 | 7.63 | 10.33 | 152.6 |
| 20 | 180 | 58 | 77 | 32 | 100 | 293 | 3.23 | 10.80 | 120.9 |

6.1.1 街道灰尘重金属 Cr 的赋存形态

如图 6-1, 小城镇和市区街道灰尘中重金属 Cr 均主要以残渣态和铁锰氧化物结合态的形式存在, 其平均含量分别占到总量的 64.6% 和 28.7%。其中, 小城镇街道灰尘中残渣态 Cr 的平均含量占到总量的 59.2%, 范围在 39.2%~81.5% 之间, 市区街道灰尘中残渣态 Cr 的平均含量占到总量的 69.0%, 高于小城镇街道灰尘中残渣态 Cr 的平均含量, 范围在 49.1%~93.3% 之间。编号为 16 (长江西路与爱辉路交汇处) 的市区街道灰尘中 Cr 残渣态的含量占到总量的 93.3%, 这可能与该样品中较高的 Cr 含量有关 (表 6-2); 小城镇街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Cr 的平均含量占到总量的 32.8%, 范围在 13.2%~51.0% 之间, 市区街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Cr 的平均含量占总量的 25.4%, 低于小城镇街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Cr 的平均含量, 范围在 5.6%~44.1%。

街道灰尘中平均仅有 5.6% 的 Cr 存在于有机物结合态中, 其中小城镇街道灰尘有机结合态的 Cr 平均含量占到总量的 6.9% (范围为 2.5%~11.2%), 市区为 4.5% (范围为 1.0%~7.7%), 相差不大。仅有极少部分的 Cr 存在于可交换态和碳酸盐态, 其平均含量分别占总量的 0.2% (0.0%~0.5%) 和 0.9% (0.1%~2.2%)。

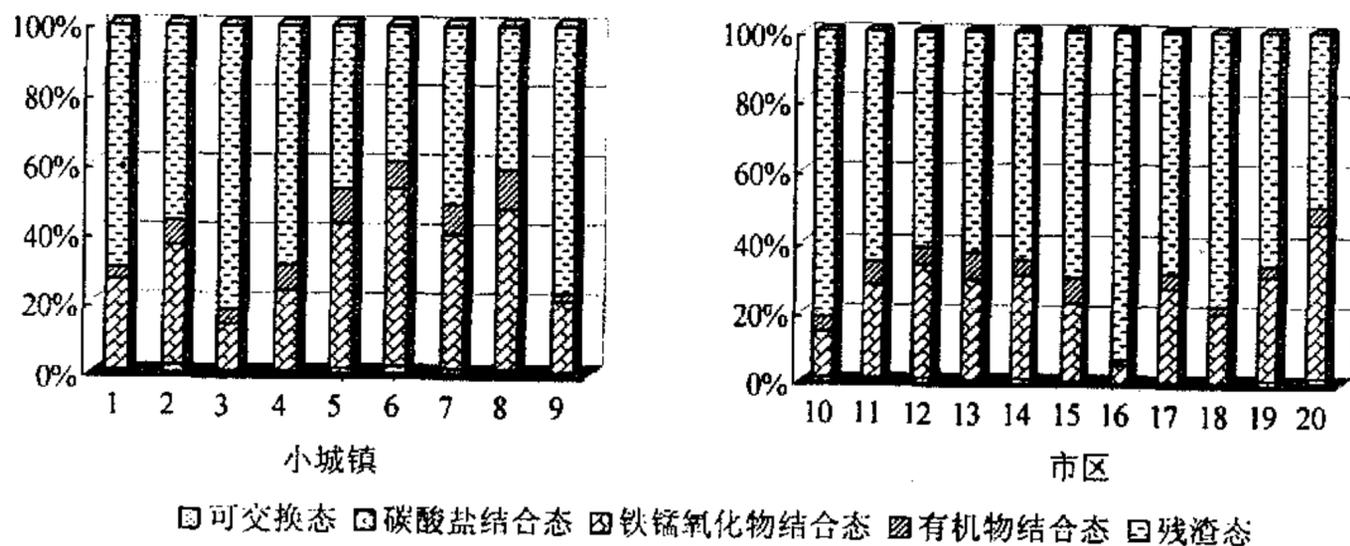


图 6-1 城市街道灰尘重金属 Cr 的形态分布

Fig. 6-1 the solid phase speciation of Cr in the urban street dust

街道灰尘中 Cr 的形态分布特征主要是由其地球化学性质决定的。根据 Cr 的地球化学性质, Cr 属于亲岩元素, 容易形成稳定的含氧酸阴离子, 并主要以氧化物形式存在。土壤中大部分 Cr 与矿物牢固结合, 在腐殖质层中 80%~90% 的铬为残渣态, 移动态铬中大部分与氧化物结合, 小部分以有机结合态存在。铬在街道灰尘中各相态的含量以残渣态结合的铬远大于铁锰氧化物结合态和有机物结合态中的铬, 说明街道灰尘与土壤中 Cr 的赋存形态有相似性。

总体来说, 街道灰尘中重金属 Cr 的赋存形态主要表现为: 残渣态 (64.6%) > 铁锰氧化物结合态 (28.7%) > 有机物结合态 (5.6%) > 碳酸盐态 (0.9%) > 可交换态 (0.2%)。

6.1.2 街道灰尘重金属 Cu 的赋存形态

如图 6-2, 小城镇和市区街道灰尘中重金属 Cu 均主要存在于有机物结合态中, 其平均含量占到总量的 61.9%。其中, 小城镇街道灰尘中有机物结合态 Cu 的平均含量占总量的 66.7%, 范围在 56.7%~81.9%之间; 市区街道灰尘中有机物结合态 Cu 的平均含量占总量的 57.9%, 范围在 36.9%~70.5%之间, 低于小城镇街道灰尘中有机物结合态 Cu 的平均含量。其次, 街道灰尘中 Cu 主要以残渣态和铁锰氧化物结合态的形式存在, 其平均含量分别占到总量的 20.7%和 11.9%。市区街道灰尘中残渣态 Cu 的平均含量占总量的 25.8% (范围为 14.7%~36.5%), 明显高于小城镇街道灰尘中残渣态 Cu 的平均含量 14.5% (范围为 5.9%~28.6%); 市区和小城镇街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Cu 的平均含量占总量的百分比相差不多, 分别为 11.0% (范围为 6.3%~18.2%) 和 13.1% (范围为 3.6%~20.0%)。

街道灰尘中以碳酸盐结合态存在的 Cu 仅占总量的 4.8%, 范围在 0.6%~8.9%之间, 仅有极少部分的 Cu 存在于可交换态中, 其平均含量仅占总量的 0.7% (范围为 0.0%~2.6%)。铜离子与街道灰尘中有机质和颗粒物表面较强的共价相互作用可能是导致可交换态 Cu 占总量较少的主要原因 (Anju, 2003)。

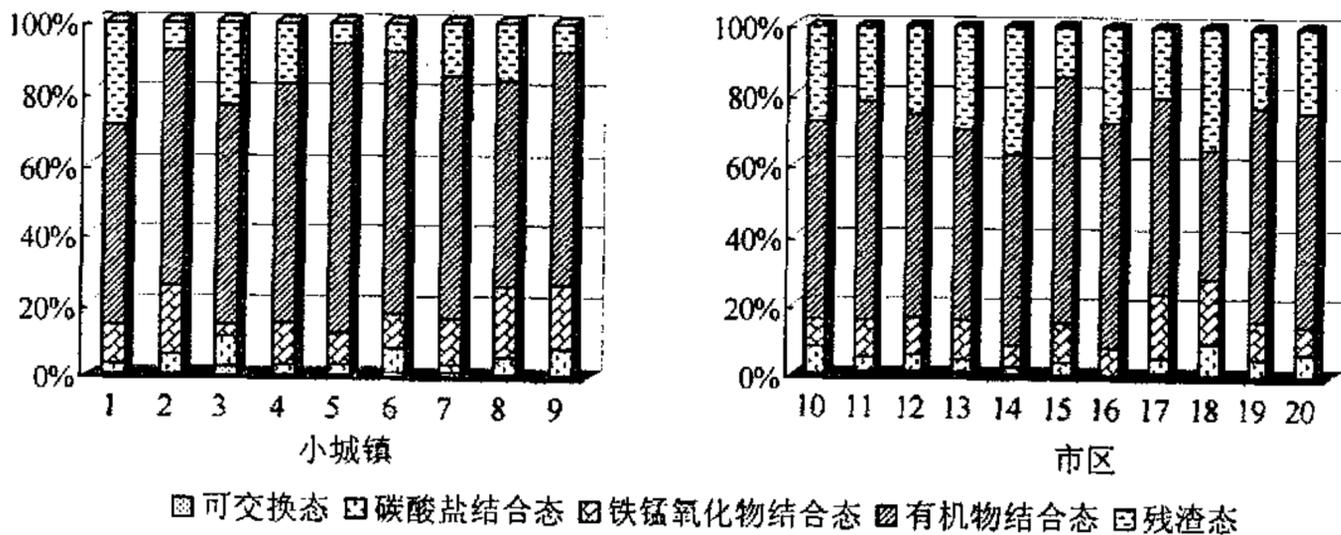


图 6-2 城市街道灰尘重金属 Cu 的形态分布

Fig. 6-2 the solid phase speciation of Cu in the urban street dust

其它研究结果也表明 (Anju, 2003; Gibson & Farmer, 1984; Hamilton et al., 1984; Harrison et al., 1981; Li X. et al., 2001; Stone & Marsalek, 1996; Sutherland & Tolosa, 2000), 街道灰尘中 Cu 主要存在于有机物结合态, 这主要是由于 Cu 易与有机质结合形成较为稳定的复合体, Adamo 等 (1996) 利用扫描电镜和能谱发现 Cu 主要与有机质结合, Anju (2003) 发现街道灰尘中有机质的含量与有机结合态 Cu 的含量呈显著的正相关 ($r=0.918$)。

总体来说, 街道灰尘中重金属 Cu 的赋存形态主要表现为: 有机物结合态 (61.9%) > 残渣态 (20.7%) > 铁锰氧化物结合态 (11.9%) > 碳酸盐态 (4.8%) > 可交换态 (0.7%)。

6.1.3 街道灰尘重金属 Ni 的赋存形态

如图 6-3, 小城镇和市区街道灰尘中重金属 Ni 主要以铁锰氧化物结合态和残渣态的形式存在, 其平均含量分别占到总量的 44.3% 和 36.5%。但小城镇与市区街道灰尘中 Ni 在这两种形态的分布上又有着明显的区别: 小城镇街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Ni 的平均含量占总量的 49.3% (范围为 28.8%~69.2%), 明显高于残渣态 Ni 的平均含量 28.5% (范围为 12.2%~58.2%); 而市区街道灰尘中以铁锰氧化物结合态和残渣态存在的 Ni 的平均含量分别占总量的 40.1% (范围为 25.1%~58.5%) 和 43.1% (范围为 25.6%~57.2%), 残渣态 Ni 的平均含量略高于铁锰氧化物结合态 Ni 的含量。市区街道灰尘中残渣态 Ni 的平均含量明显高于小城镇, 而铁锰氧化物结合态 Ni 的平均含量低于小城镇。

街道灰尘中平均有 10.9% 的 Ni 结合在有机物结合态中, 小城镇街道灰尘中有机物结合态的 Ni 平均含量占总量的 15.5% (范围为 7.9%~22.6%), 明显高于市区街道灰尘中有机物结合态 Ni 的平均含量 7.1% (范围为 1.8%~12.5%)。少部分 Ni 以碳酸盐态和可交换态的形式存在, 其平均含量分别占总量的 6.3% (范围为 2.2%~12.2%) 和 2.0% (范围为 0.0%~9.1%), 其中, 市区街道灰尘中可交换态 Ni 的平均含量占总量的 3.1%, 明显高于小城镇街道灰尘中可交换态 Ni 的平均含量 (0.7%), 而市区和小城镇街道灰尘中碳酸盐态 Ni 的平均含量相差不大。

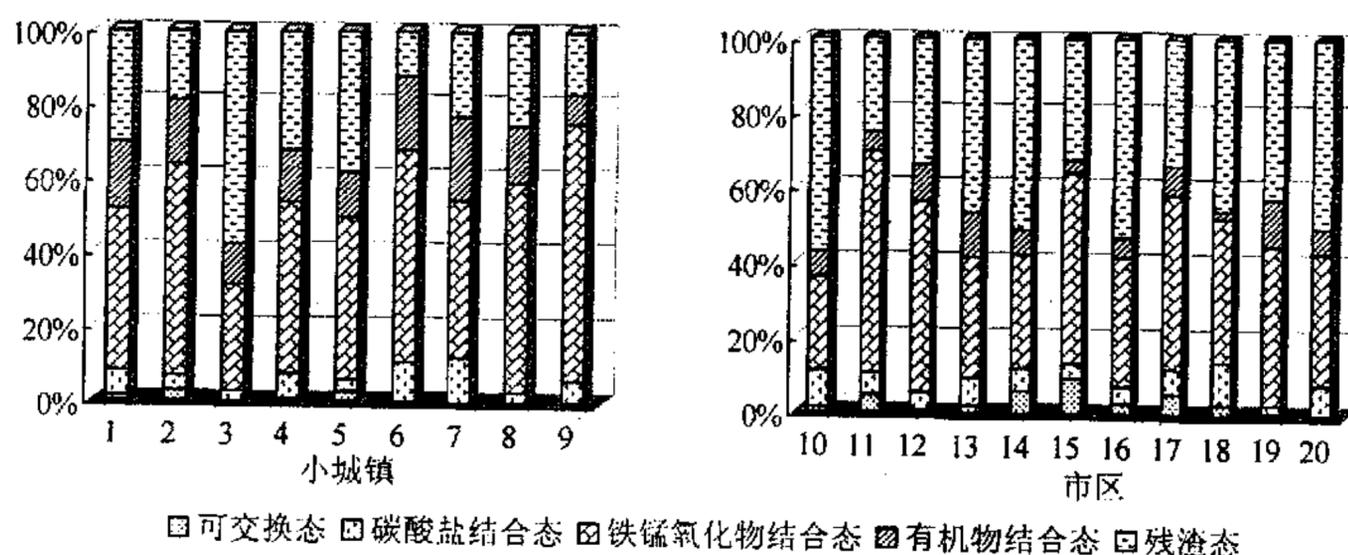


图 6-3 城市街道灰尘重金属 Ni 的形态分布

Fig. 6-3 the solid phase speciation of Ni in the urban street dust

其他研究结果表明 (Anju, 2003; Stone and Marsalek, 1996; Sutherland & Tolosa, 2000), 街道灰尘中 Ni 主要存在于残渣态和铁锰氧化物结合态, Anju (2003) 发现印度 Delphi 市街道灰尘中残渣态 Ni 的含量占到总量的 70.94%。街道灰尘中 Ni 的形态分布特征主要与其地球化学性质有关。Ni²⁺ 在众多的二价金属离子中具有最大的场平衡能量, 因此易于富集在粘土矿物中 (Bruemer et al., 1988), Adamo 等 (1996) 利用扫描电镜和能谱进一步证明了 Ni 原子或镍的铁氧化物均可以包含在球形颗粒的硅酸盐晶格中。

总体来说, 街道灰尘中重金属 Ni 的赋存形态主要表现为: 铁锰氧化物结合态 (44.3%) > 残渣态 (36.5%) > 有机物结合态 (10.9%) > 碳酸盐态 (6.3%) > 可交换态 (2.0%)。

6.1.4 街道灰尘重金属 Pb 的赋存形态

如图 6-4, 小城镇和市区街道灰尘中重金属 Pb 主要存在于铁锰氧化物结合态中, Pb 的铁锰氧化物结合态的平均含量占到总量的 71.7%。其中, 小城镇街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Pb 的平均含量占总量的 69.4%, 范围在 61.8%~76.2% 之间; 市区街道灰尘中铁锰氧化物结合态 Pb 的平均含量占总量的 73.7%, 范围在 54.3%~84.9% 之间。其次, 街道灰尘中重金属 Pb 主要以残渣态和碳酸盐态的形式存在, 其平均含量分别占到总量的 13.7% (范围为 3.1%~38.9%) 和 9.4% (范围为 4.2%~15.6%), 小城镇与市区街道灰尘中残渣态 Pb 和碳酸盐态 Pb 含量均相差不多。

街道灰尘中平均有 4.7% 的 Pb 结合在有机物结合态中, 小城镇街道灰尘中有机结合态 Pb 的平均含量为 6.3% (范围为 1.8%~11.3%), 明显高于市区街道灰尘中有机结合态 Pb 的含量, 为 3.4% (范围为 1.0%~6.5%)。街道灰尘中仅有 0.4% 的 Pb (范围为 0.0%~2.3%) 是以可交换态的形式存在。

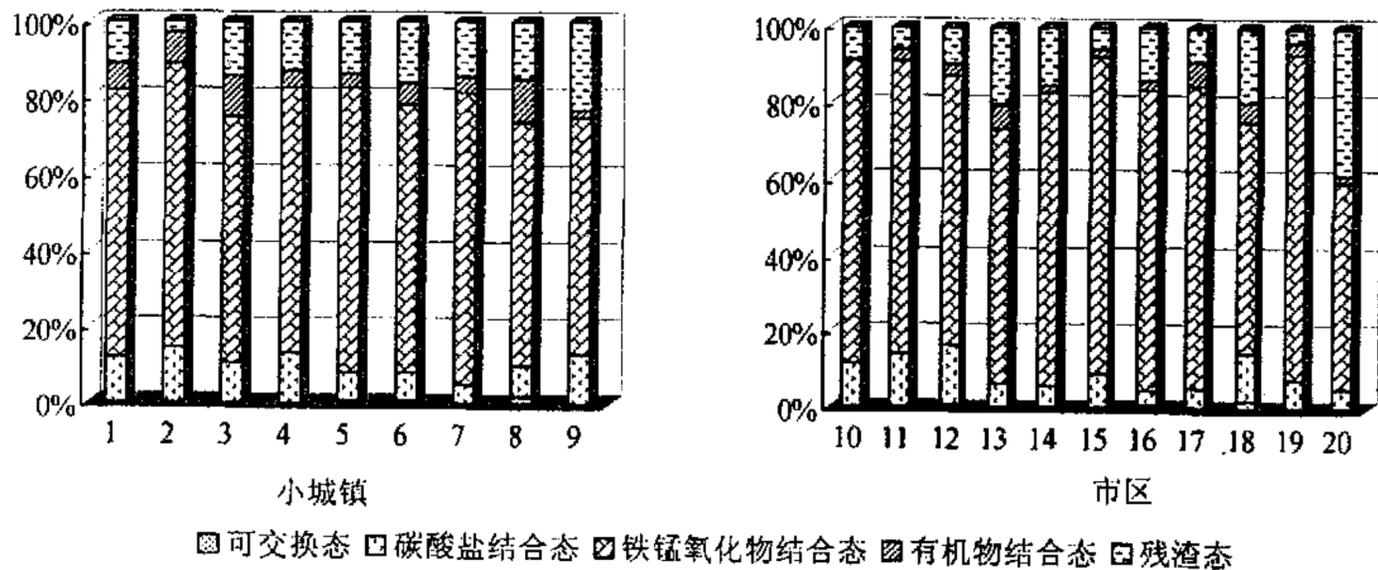


图 6-4 城市街道灰尘重金属 Pb 的形态分布

Fig. 6-4 the solid phase speciation of Pb in the urban street dust

Anju (2003) 对印度 Delhi 市街道灰尘重金属 Pb 的赋存形态的研究结果表明, Pb 主要以残渣态存在于街道灰尘中, 其次以铁锰氧化物结合态 (占总量的 28.26%) 存在。Li X. 等 (2001) 研究发现香港街道灰尘的 Pb 主要结合在碳酸盐态和铁锰氧化物结合态中, 这两种形态占到总量的 70%。本研究发现街道灰尘中 Pb 主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在, 并且以铁锰氧化物结合态为主, 说明街道灰尘中的 Pb 主要以矿物形式存在, 且可能受到以下因素的作用: (1) 街道灰尘中阴离子对铅的固定作用, OH^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子可与 Pb^{2+} 形成溶解度很小

的正盐、复盐及碱式盐；(2) 街道灰尘中有机质的 SH 、 NH_2 基团能与 Pb^{2+} 形成稳定的结合物；(3) 粘土矿物的阳离子交换性能可对铅进行离子交换性吸附；另外， Pb^{2+} 也可进入水合氧化物的配位壳，直接通过共价键成配位键结合于固体表面，对铅离子产生化学吸附作用（田晖，2002）。上海城市街道灰尘呈碱性，且有机质含量明显较高，Pb 被固定吸附，导致街道灰尘中 Pb 主要以铁锰氧化物结合态为主。

总体来说，街道灰尘中重金属 Pb 的赋存形态主要表现为：铁锰氧化物结合态（71.7%）>残渣态（13.7%）>碳酸盐态（9.4%）>有机物结合态（4.7%）>可交换态（0.4%）。

6.1.5 街道灰尘重金属 Zn 的赋存形态

如图 6-5，街道灰尘中重金属 Zn 主要结合在残渣态中，其平均含量占总量的 81.5%（范围为 77.8%~84.3%），以其它形态存在的 Zn 的平均含量不到总量的 20%。与其它四种重金属不同，小城镇和市区街道灰尘中 Zn 在各个形态的分布均比较相近，各含量所占总量的百分比相差不大。

除残渣态外，街道灰尘中平均有 9.8%和 6.1%的 Zn 分别结合在铁锰氧化物结合态和碳酸盐态中，其含量的范围分别为 7.6%~12.7%和 3.7%~7.7%。街道灰尘中平均有 2.3%Zn 以有机结合态的形式存在（范围为 0.9%~4.9%），仅有 0.3%的 Zn（范围为 0.0%~1.6%）是以可交换态的形式存在的。

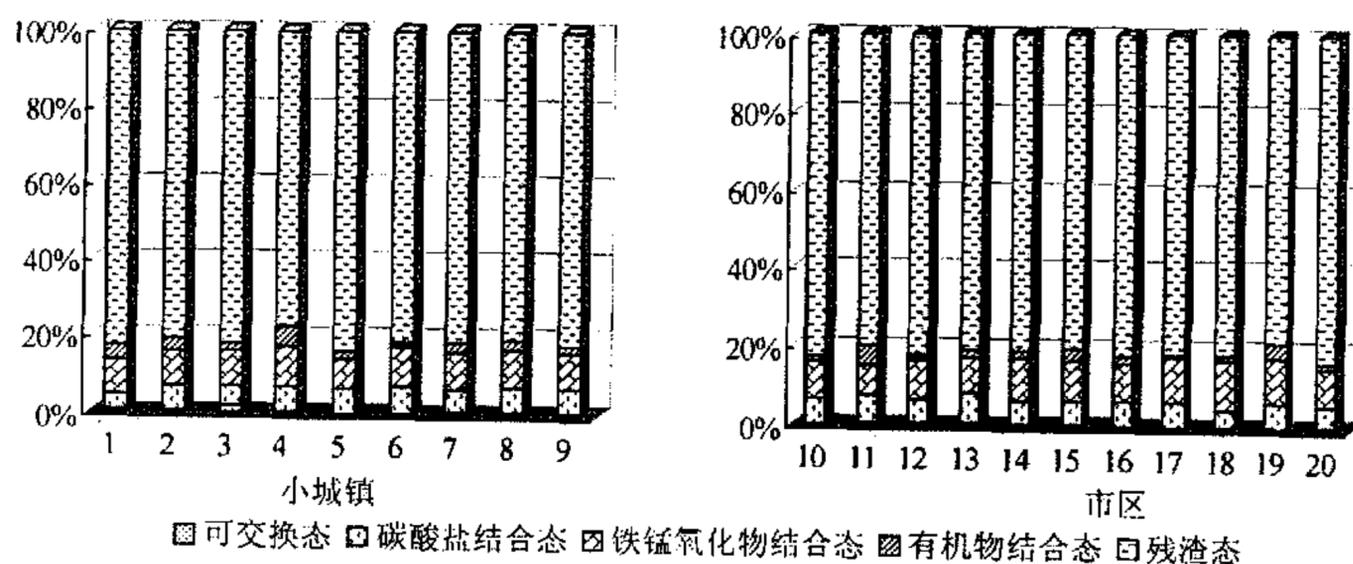


图 6-5 城市街道灰尘重金属 Zn 的形态分布

Fig. 6-5 the solid phase speciation of Zn in the urban street dust

其它研究结果表明，街道灰尘重金属 Zn 的赋存形态主要表现为以铁锰氧化物结合态和碳酸盐态为主，Li X.等（2001）发现香港街道灰尘中碳酸盐结合态 Zn 的含量占到总量的 60%以上。Zn 的氧化物比较稳定，Fe 的氧化物也可以吸附大量的 Zn，这些氧化物的晶格体中也可能含有大量的 Zn，同时灰尘中的 CaCO_3 可以吸附重金属并形成复合盐如 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{ZnCO}_3$ （Anju, 2003），因此 Zn 主要存在于铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态中。本研究发现上海城市街道灰尘 Zn 主

要以残渣态的形式存在, 碳酸盐结合态的 Zn 较少 (仅占总量的 6.1%), 其原因还需要进一步结合上海城市街道灰尘的物理组成及化学性质进行探讨, 其中有一点是值得引起注意的: 与其它城市街道灰尘中重金属 Zn 的含量相比, 上海城市街道灰尘中重金属 Zn 含量明显较高 (本文 5.1), 所选取的市区和小城镇街道灰尘样品中 Zn 的平均含量也分别达到了 728mg/kg 和 736mg/kg。由于 Zn 被用作汽车轮胎的硫化剂 (Alloway, 1990; Li X. et al., 2001), 汽车轮胎的磨损造成大量的 Zn 进入到街道灰尘中, 有可能增加了街道灰尘中残渣态 Zn 的含量。

总体上来说, 街道灰尘中重金属 Zn 的赋存形态主要表现为: 残渣态 (81.5%) > 铁锰氧化物结合态 (9.8%) > 碳酸盐态 (6.1%) > 有机物结合态 (2.3%) > 可交换态 (0.3%)。

6.2 城市街道灰尘重金属的生物有效性

城市街道灰尘重金属的生物有效性与重金属的赋存形态有着密切的关系。Tessier 提取法中随着提取顺序重金属的活动性和生物有效性逐步降低 (Harrison et al., 1981; Tessier et al., 1979)。以可交换态形式存在的重金属主要以相对较弱的静电作用吸附在灰尘的晶格体表面上 (Anju, 2003), 很容易通过离子交换作用进入到环境中, 被植物和人体吸收; 以碳酸盐结合态形式存在的重金属在酸性条件下易于迁移释放进入环境中; 相比以前两种形态存在的重金属, 存在于铁锰氧化物结合态和有机物结合态的重金属被较强的固定在街道灰尘的物质结构组成中, 但在氧化还原条件发生变化的条件下仍可发生迁移转化; 而残渣态的重金属主要是存在于粘土矿物的晶格中, 不具有生物有效性。由于非残渣态的重金属在外部条件发生改变时, 如 pH 的降低, 氧化还原条件的改变, 易于发生转化迁移, 活动性增加, 其生物有效性随之增强。因此, 非残渣态含量越高说明其潜在的生物有效性越大。

表 6-3 城市街道灰尘重金属形态分布比较

Tab. 6-3 comparative heavy metal affinities in different operationally defined solid phase fraction in urban street dust of Shanghai

| 赋存形态 | 重金属 |
|----------|------------------------|
| 可交换态 | Ni > Cu > Pb > Zn > Cr |
| 碳酸盐结合态 | Pb > Ni > Zn > Cu > Cr |
| 铁锰氧化物结合态 | Pb > Ni > Cr > Cu > Zn |
| 有机物结合态 | Cu > Ni > Cr > Pb > Zn |
| 残渣态 | Zn > Cr > Ni > Cu > Pb |

国内外研究中对于城市街道灰尘重金属的生物有效性评价, 主要是根据前两种形态 (可交换态和碳酸盐结合态) 的含量*来评价重金属的生物有效性 (本文 1.2.3)。表 6-3 列出了上海城市街道灰尘重金属各形态含量的比较结果, 由于不

* 含量指占总量的百分比含量, 以下“含量”皆同。

同的重金属元素在各形态所占的百分比各不相同, 本文将分别比较各重金属元素非残渣态含量和前两种形态(可交换态和碳酸盐结合态)含量以综合评价城市街道灰尘中重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的生物有效性。

6.2.1 街道灰尘中非残渣态重金属含量比较

如表 6-4 所示, 上海城市街道灰尘中非残渣态重金属含量主要表现为: $Pb > Cu > Ni > Cr > Zn$, 街道灰尘中非残渣态 Pb 的平均含量占总量的 86.3%, 说明街道灰尘重金属 Pb 的潜在生物有效性较大; Cu 和 Ni 的非残渣态平均含量分别占到总量的 79.3% 和 63.5%, 其潜在的生物有效性也不容忽视; Cr 和 Zn 主要结合在残渣态中(表 6-3), 非残渣态 Cr 占总量的 35.4%, 而非残渣态 Zn 的平均含量仅占总量的 18.5%。

表 6-4 城市街道灰尘各重金属非残渣态含量占总量的百分比

Tab. 6-4 the percentage content of each heavy metal in the non-residual fraction in the urban street dust of Shanghai

| | | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|-----|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 小城镇 | 平均值 | 40.8% | 85.5% | 71.5% | 86.3% | 18.5% |
| | 范围 | 18.5%~60.8% | 71.4%~94.1% | 41.8%~87.8% | 76.8%~96.9% | 15.7%~22.2% |
| 市区 | 平均值 | 31.0% | 74.2% | 56.9% | 86.4% | 18.5% |
| | 范围 | 6.7%~50.9% | 63.5%~85.3% | 42.8%~74.4% | 61.1%~96.2% | 16.1%~21.6% |
| 合计 | 平均值 | 35.4% | 79.3% | 63.5% | 86.3% | 18.5% |
| | 范围 | 6.7%~60.8% | 63.5%~94.1% | 41.8%~87.8% | 61.1%~96.9% | 15.7%~22.2% |

通过小城镇和市区的对比发现(表 6-4), 小城镇街道灰尘中非残渣态的 Cr、Cu 和 Ni 的平均含量均高于市区街道灰尘, 对重金属 Cr、Cu 和 Ni 的赋存形态的分析也发现(本文 6.1), 市区街道灰尘中残渣态的 Cr、Cu 和 Ni 的平均含量均明显高于小城镇街道灰尘中残渣态的含量。这可能与市区街道灰尘较高的 pH 值(本论文 4.1.1)和较细的粒径(本论文 4.3.4)有关, 但还有待进一步探讨。

6.2.2 街道灰尘中可交换态和碳酸盐态重金属含量比较

表 6-5 城市街道灰尘各重金属可交换态和碳酸盐结合态含量占总量的百分比

Tab. 6-5 the percentage content of each heavy metal in the exchangeable and carbonate fraction in the urban street dust of Shanghai

| | | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|-----|-----|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| 小城镇 | 平均值 | 1.2% | 5.8% | 6.8% | 10.6% | 6.5% |
| | 范围 | 0.6%~2.3% | 3.0%~10.9% | 2.3%~12.2% | 5.2%~14.6% | 4.0%~7.2% |
| 市区 | 平均值 | 1.0% | 5.3% | 9.6% | 9.3% | 6.4% |
| | 范围 | 0.2%~1.7% | 0.7%~9.5% | 2.7%~14.1% | 4.8%~16.5% | 4.5%~8.0% |
| 合计 | 平均值 | 1.1% | 5.5% | 8.3% | 9.9% | 6.4% |
| | 范围 | 0.2%~2.3% | 0.7%~10.9% | 2.3%~14.1% | 4.8%~16.5% | 4.0%~8.0% |

由表 6-5, 上海城市街道灰尘中交换态和碳酸盐态重金属主要表现为: $Pb > Ni > Zn > Cu > Cr$ 。与其它形态相比, 可交换态和碳酸盐态结合的重金属在外

界条件（如雨水的冲刷）发生变化时最容易发生迁移转化从而释放到环境中，因此重金属可交换态和碳酸盐态的含量最能反映重金属的生物有效性。

市区和小城镇街道灰尘中各重金属的可交换态和碳酸盐态含量无显著差别（表 6-5），除市区街道灰尘中 Ni 可交换态和碳酸盐态的含量（9.6%）明显大于小城镇街道灰尘中的含量（6.8%）。

6.2.3 讨论

综合比较上海城市街道灰尘中非残渣态含量、可交换态和碳酸盐态含量，得出上海城市街道灰尘重金属的生物有效性表现为： $Pb > Ni > Cu > Zn > Cr$ 。街道灰尘中非残渣态的铅含量较高，而可交换态和碳酸盐态的 Pb 含量也是最高，其潜在的生物有效性最大，对环境和人体健康的影响不容忽视。

6.3 小结

1. 上海城市街道灰尘重金属赋存形态的分析结果表明： Cr 和 Zn 主要以残渣态的形式存在，平均含量分别占总量的 64.6%和 81.5%，其次结合在铁锰氧化物结合态中，以其它形态结合的 Cr 和 Zn 不到总量的 10%； Cu 主要以有机物结合态的形式存在，平均占总量的 61.9%，其次结合在残渣态和铁锰氧化物结合态，仅有极少量的 Cu 结合在碳酸盐态和可交换态中； Pb 主要结合在铁锰氧化物结合态中，占到总量的 71.7%，其次结合在残渣态和碳酸盐态中，少量的 Pb 结合在有机物结合态和可交换态中； Ni 主要以铁锰氧化物结合态和残渣态的形式存在，分别占到总量的 44.3%和 36.5%，其次以有机物结合态的形式存在，少量的 Ni 结合在碳酸盐态和可交换态中。
2. 市区和郊区城镇街道灰尘重金属具有相似的形态分布，但市区街道灰尘中 Cr 、 Cu 和 Ni 的残渣态含量明显高于小城镇街道灰尘中残渣态的含量。
3. 通过街道灰尘重金属非残渣态含量、可交换态和碳酸盐态含量的综合比较得出上海城市街道灰尘重金属的生物有效性表现为： $Pb > Ni > Cu > Zn > Cr$ 。街道灰尘中非残渣态的铅含量较高，而可交换态和碳酸盐态的 Pb 含量也是最高，其潜在的生物有效性最大，对环境和人体健康的影响不容忽视。
4. 总体来说，街道灰尘中重金属主要是以非生物有效态的形式存在，比较稳定，不易发生迁移转化，但其对环境的危害是持久性的。

7 上海城市街道灰尘重金属污染现状及生态风险评价

目前, 国内外尚无统一的对于城市街道灰尘重金属污染评价的标准和方法 (本论文 1.2.5.3), 本文在参考国内外文献和对各种评价方法进行比较的基础上, 选用了地积累指数法和潜在生态危害指数法对上海城市街道灰尘重金属污染的现状进行了评价。

7.1 基于地积累指数 I_{geo} 法的评价

地积累指数 (*Geoaccumulation Index*) 最早由德国海德堡大学沉积物研究所的 Muller (1969) 提出, 是一种研究水环境沉积物中重金属污染的定量指标, 目前被广泛应用于研究现代沉积物、土壤中重金属的污染评价。地积累指数 I_{geo} 的计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / k * B_n] \quad (\text{式 } 7-1)$$

式中: C_n 为街道灰尘中重金属的实测含量, B_n 为所测元素在全球页岩中的平均含量, k 为考虑到造岩运动可能引起背景值波动而设定的常数, $k=1.5$ 。由于研究的对象具有不同的粒度和矿物组成, 选择普通页岩作为背景值得到的重金属污染信息难以反映实际污染状况 (腾彦国等, 2002), 因此本文选择了上海市土壤重金属的环境背景值作为参比值, 其中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的背景值分别为: 0.13mg/kg、75.0 mg/kg、28.6 mg/kg、31.9 mg/kg、25.5 mg/kg 和 86.1 mg/kg。Muller 污染指数分级见表 7-1。

表 7-1 Muller 污染指数分级

Tab. 7-1 the grades of geoaccumulation indexes

| 污染指数 (I_{geo}) | 分级 | 沉积物污染程度 | 污染指数 (I_{geo}) | 分级 | 沉积物污染程度 |
|-----------------------|-----|---------|-----------------------|-----|---------|
| 10~5 | VII | 严重污染 | 1~2 | III | 偏中度污染 |
| 4~5 | VI | 重污染 | 0~1 | II | 轻度污染 |
| 3~4 | V | 偏重污染 | 0 | I | 清洁 |
| 2~3 | IV | 中度污染 | | | |

7.1.1 小城镇街道灰尘重金属污染评价

根据公式 7-1 计算得出枫泾镇、松江新区和朱家角镇街道灰尘重金属的地积累指数并进行分级, 结果列于表 7-2。由表可见, 三个小城镇街道灰尘各重金属 (除 Cr) 均表现出不同程度的污染。其中, Zn 和 Pb 均处于偏中度污染水平, Ni 处于轻度污染水平, Cd 处于偏中度污染~中度污染水平, Cu 处于轻度污染~偏中度污染水平。各城镇街道灰尘重金属的污染指数的范围较大, 说明其污染水平空间差异较大, 局部污染严重。与市区相比, 除枫泾镇和松江新区街道灰尘中的 Cd 与市区均处于中度污染水平, 其它重金属污染程度均小于市区。但小城镇

街道灰尘中重金属 Cd、Pb 和 Zn 污染均不容忽视,尤其是 Cd,枫泾镇和松江新区街道灰尘中的 Cd 均达到中度污染水平,松江新区街道灰尘 Cd 的最大污染指数接近于市区最大污染指数的两倍,表现出严重污染水平。

表 7-2 市郊小城镇街道灰尘重金属的地积累指数及其分级

Tab. 7-2 the geoaccumulation indexes and the classification of heavy metals in the street dust of small towns in Shanghai suburban area

| 城镇 | | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|------|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 枫泾镇 | 平均值 | 2.17 / IV | -0.37 / I | 0.98 / II | 0.48 / II | 1.47 / III | 1.46 / III |
| | 范围 | 0.80~3.60 | -2.49~2.36 | -0.67~3.52 | -1.67~3.26 | -0.87~4.34 | -0.15~4.10 |
| 松江新区 | 平均值 | 2.41 / IV | -0.41 / I | 1.01 / III | 0.10 / II | 1.28 / III | 1.31 / III |
| | 范围 | 0.71~5.82 | -1.96~1.67 | -0.56~2.59 | -1.49~2.34 | -1.35~3.16 | -0.19~2.73 |
| 朱家角镇 | 平均值 | 1.78 / III | -0.67 / I | 1.69 / III | 0.20 / II | 1.34 / III | 1.68 / III |
| | 范围 | -0.58~2.99 | -1.91~0.92 | -0.84~4.45 | -1.33~1.66 | -1.67~3.37 | -0.44~3.61 |
| 市区 | 平均值 | 2.57 / IV | 0.33 / II | 2.30 / IV | 1.17 / III | 2.70 / IV | 2.72 / IV |
| | 范围 | 1.62~3.05 | -0.05~1.05 | 1.46~2.66 | -0.22~1.68 | 1.74~3.29 | 1.46~3.31 |

7.1.2 市区街道灰尘重金属污染评价

7.1.2.1 市区街道灰尘重金属的污染评价

根据公式 7-1 计算得出市区街道灰尘重金属的地积累指数并进行分级,结果如表 7-3 所示。由表可见,市区街道灰尘 Cr 在黄浦区、闸北区、虹口区和宝山区属于轻度污染范围,在其它各区不存在污染;Cu 在黄浦区、卢湾区、徐汇区和虹口区属于中度污染水平,在其它各区(除静安区)也达到了偏中度污染;Ni 在黄浦区达到了偏中度污染水平,在其它各区主要表现为清洁或轻度污染水平;各区 Pb 和 Zn 均位于偏中度污染以上,黄浦区街道灰尘中的 Pb 和 Zn、卢湾区和徐汇区街道灰尘中的 Pb 均达到偏重污染水平。

总体上来说,市区街道灰尘中的 Cr 处于清洁水平、Ni 处于轻度污染水平,Cu 处于偏中度污染水平,Pb 和 Zn 均处于中度污染水平。位于内环线以内的区域如黄浦区、卢湾区、徐汇区街道灰尘中各重金属的污染水平高于内环线以外各区街道灰尘重金属的污染水平。

由于市区街道灰尘各重金属含量的空间分布差异较大(本论文 5.1.1),从而计算所得的地积累指数的范围也较大(表 7-3),说明重金属的污染程度也具有较大的空间差异性,采用平均值不能很好的表现出市区城市街道灰尘重金属污染的空间分布特征。与各重金属含量的空间分布特征相似(本论文 5.2),这里也采用克里格插值法,应用 Surfer6.0 软件绘制了市区街道灰尘各重金属地积累指数的等值线分布图,以更好的评价市区街道灰尘重金属的污染现状和程度。

表 7-3 市区街道灰尘重金属的地积累指数及其分级

Tab. 7-3 the geoaccumulation indexes and the classification of heavy metals in the street dust of

| Shanghai urban area | | | | | | |
|---------------------|-----|------------|------------|------------|------------|------------|
| 区 | | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
| 黄浦区 | 平均值 | 0.16 / II | 2.72 / IV | 1.42 / III | 3.92 / V | 3.14 / V |
| | 范围 | -0.24~0.55 | 2.61~2.82 | 1.01~1.83 | 3.81~4.02 | 2.77~3.50 |
| 静安区 | 平均值 | -1.07 / I | 0.67 / II | -0.77 / I | 1.11 / III | 1.21 / III |
| | 范围 | / | / | / | / | / |
| 卢湾区 | 平均值 | -0.12 / I | 2.38 / IV | 0.86 / II | 3.29 / V | 2.85 / IV |
| | 范围 | -0.39~0.15 | 1.75~3.01 | 0.43~1.28 | 2.98~3.60 | 2.54~3.16 |
| 徐汇区 | 平均值 | -0.19 / I | 2.25 / IV | 0.77 / II | 3.19 / V | 2.72 / IV |
| | 范围 | -1.93~0.81 | 0.75~3.59 | -0.48~1.54 | 0.90~6.86 | 1.02~3.86 |
| 长宁区 | 平均值 | -0.28 / I | 1.97 / III | -0.05 / I | 2.63 / IV | 2.18 / IV |
| | 范围 | -1.11~0.23 | 1.03~2.86 | -1.14~0.81 | 1.62~3.51 | 1.62~2.86 |
| 普陀区 | 平均值 | -0.30 / I | 1.65 / III | -0.21 / I | 2.03 / IV | 1.94 / III |
| | 范围 | -1.35~0.47 | 0.13~2.68 | -1.25~0.90 | 0.51~3.26 | 0.80~3.07 |
| 闸北区 | 平均值 | 0.27 / II | 1.98 / III | 0.61 / II | 2.52 / IV | 2.16 / IV |
| | 范围 | -0.91~1.64 | 0.24~3.63 | -0.25~1.89 | 0.77~4.93 | 0.69~3.46 |
| 虹口区 | 平均值 | 0.06 / II | 2.35 / IV | 0.71 / II | 2.62 / IV | 2.32 / IV |
| | 范围 | -1.07~1.20 | 1.43~3.64 | -0.16~2.14 | 1.46~3.96 | 1.34~3.47 |
| 杨浦区 | 平均值 | -0.33 / I | 1.69 / III | 0.39 / II | 2.06 / IV | 1.73 / III |
| | 范围 | -2.41~2.73 | -1.36~3.28 | -1.91~3.17 | -0.43~3.29 | -0.66~3.20 |
| 闵行区 | 平均值 | -0.38 / I | 1.57 / III | 0.40 / II | 2.50 / IV | 2.00 / IV |
| | 范围 | -1.43~0.24 | 0.41~2.18 | -0.43~1.34 | 1.60~4.00 | 1.49~2.63 |
| 宝山区 | 平均值 | 1.00 / II | 1.39 / III | 0.08 / II | 1.92 / III | 1.95 / III |
| | 范围 | -0.70~3.56 | -0.59~2.92 | -2.65~1.52 | 0.68~3.49 | 0.16~3.00 |
| 浦东新区 | 平均值 | -0.22 / I | 1.78 / III | 0.60 / II | 2.22 / IV | 2.22 / IV |
| | 范围 | -2.66~3.13 | -0.08~3.95 | -0.75~4.71 | 0.23~5.87 | 0.23~3.97 |
| 合计 | 平均值 | -0.11 / I | 1.82 / III | 0.44 / II | 2.36 / IV | 2.18 / IV |
| | 范围 | -2.66~3.56 | -1.36~3.95 | -2.65~4.71 | -0.43~6.86 | -0.66~3.97 |

7.1.2.2 市区街道灰尘重金属 Cr 污染的空间分布特征

如图 7-1, 市区大部分区域街道灰尘中 Cr 处于清洁或轻度污染水平, 内环线以内没有表现出较强的污染水平, 无污染中心出现。宝山区(市区北面)街道灰尘中普遍存在着 Cr 的污染, 且在外环线附近存在两个污染中心, 表现出中度~

偏重污染水平。浦东新区部分区域也表现出 Cr 的污染，在内环线附近的陆家嘴金融贸易区附近及外环线附近街道灰尘中的 Cr 均表现出了中度污染水平。

总体来说，市区街道灰尘中 Cr 污染主要出现在宝山区和浦东新区，表现出偏中度以上的污染水平，市区内环线以内主要表现为清洁或轻度污染水平。

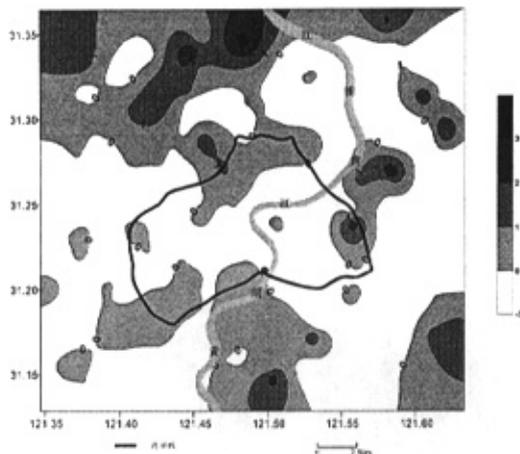


图 7-1 市区街道灰尘中 Cr 污染的空间分布特征

Fig. 7-1 the distribution character of Cr pollution in the street dust of Shanghai urban area

7.1.2.3 市区街道灰尘重金属 Cu 污染的空间分布特征

如图 7-2 所示，除宝山区的部分区域和杨浦区的部分区域处于清洁水平外，市区街道灰尘中普遍存在着不同程度的 Cu 污染，黄浦江两岸大部分区域内街道灰尘中重金属 Cu 均处于中度污染水平，内环线以内、以外的部分区域均出现偏重污染现象。

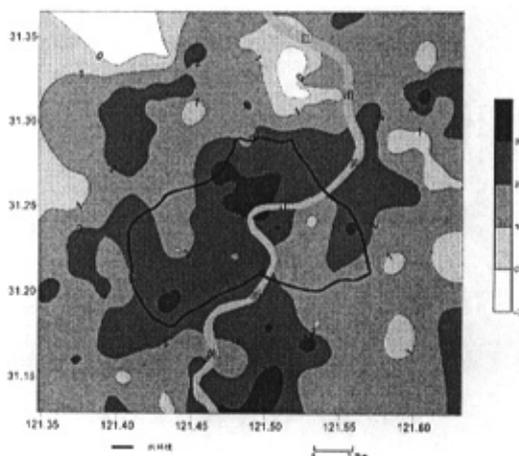


图 7-2 市区街道灰尘中 Cu 污染的空间分布特征

Fig. 7-2 the distribution character of Cu pollution in the street dust of Shanghai urban area

总体来说,市区街道灰尘中 Cu 污染主要集中在黄浦江两岸区域,表现为中度污染水平,浦西内环线以内、浦东外环线附近部分区域均表现出偏重污染水平。

7.1.2.4 市区街道灰尘重金属 Ni 污染的空间分布特征

如图 7-3,市区街道灰尘中的 Ni 污染分布极不均匀,外环线附近大部分区域均处于清洁水平,黄浦江两岸区域均处于轻度到偏中度污染水平,但其中也有部分区域表现出清洁水平,浦东外环线附近部分区域表现出偏重污染水平。总体来说,市区街道灰尘中 Ni 污染的空间分布差异较大。

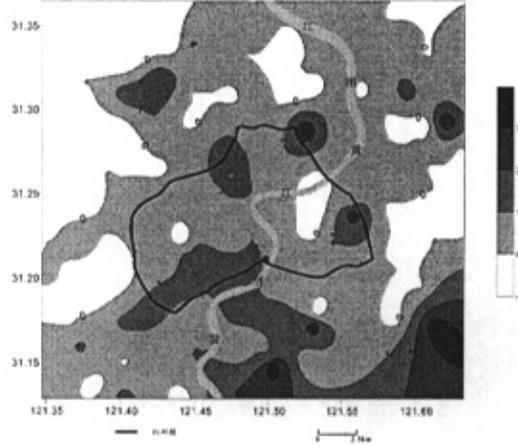


图 7-3 市区街道灰尘中 Ni 污染的空间分布特征

Fig. 7-3 the distribution character of Ni pollution in the street dust of Shanghai urban area

7.1.2.5 市区街道灰尘重金属 Pb 污染的空间分布特征

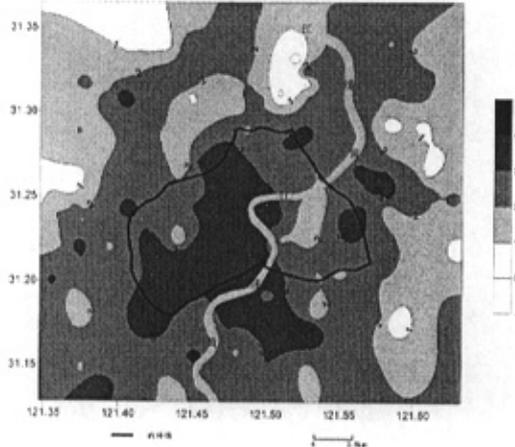


图 7-4 市区街道灰尘中 Pb 污染的空间分布特征

Fig. 7-4 the distribution character of Pb pollution in the street dust of Shanghai urban area

如图 7-4,市区街道灰尘中普遍存在着 Pb 污染,外环线附近区域街道灰尘

中 Pb 主要表现为轻度到偏中度污染, 内环线以内黄浦江两岸区域街道灰尘中 Pb 处于偏重污染水平, 内环线以外区域普遍处于中度污染, 也有部分较小的区域表现为偏重污染水平。

总体来说, 市区街道灰尘中 Pb 污染主要表现为从外环线附近的轻度或偏中度污染到内环线附近的中度污染到内环线以内的偏重污染, 且在内环线以外也存在着多个偏重污染区域。街道灰尘中的 Pb 主要来源于汽车交通污染如汽车尾气排放。由于 Pb 对人体健康尤其是对儿童健康的影响, 市区街道灰尘中的 Pb 污染不容忽视。

7.1.2.6 市区街道灰尘重金属 Zn 污染的空间分布特征

如图 7-5, 市区街道灰尘中普遍存在着 Zn 污染, 外环线附近街道灰尘中的 Zn 主要表现为轻度到偏中度污染, 内环线内外附近区域街道灰尘中的 Zn 主要表现为中度污染, 其中内环线以外的杨浦区、虹口区和闸北区均表现为偏中度污染, 杨浦区中心附近的部分区域表现为轻度污染, 内环线以外的浦东新区的部分区域出现偏重污染, 内环线附近从徐汇区一直延伸到浦东新区的部分区域街道灰尘中的 Zn 也表现为偏重污染, 外环线附近黄浦江两岸的部分区域也表现为偏重污染。

总体来说, 街道灰尘中的 Zn 污染主要表现为从外环线附近的轻度到偏中度污染到内环线附近的中度污染, 在内环线附近黄浦江两岸表现出偏重污染水平。

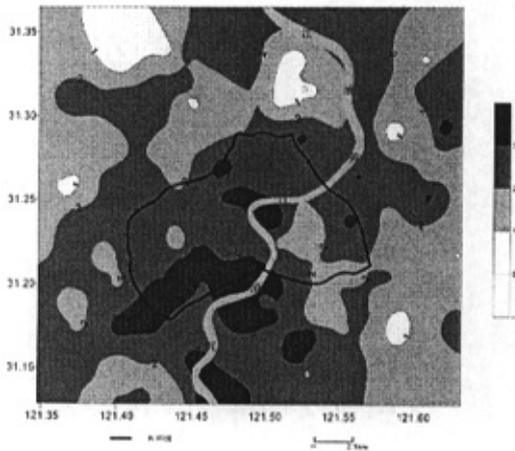


图 7-5 市区街道灰尘中 Zn 污染的空间分布特征

Fig. 7-5 the distribution character of Zn pollution in the street dust of Shanghai urban area

7.1.3 郊区城镇中心街道灰尘重金属污染评价

如表 7-4, 上海郊区城镇中心街道灰尘各重金属均表现出不同程度的污染。其中, 各城镇街道灰尘中的 Cu 均处于中度污染水平; Pb 除罗店镇位于偏重污染水平, 其它各城镇均表现为中度污染水平; Zn 表现为偏中度污染~偏重污染水

平, Ni 主要表现为轻度污染~偏中度污染水平, Cr 主要表现为清洁~轻度污染水平。

总体来说, 郊区城镇中心街道灰尘中重金属 Cu、Pb 和 Zn 均处于中度污染水平, Ni 处于偏中度污染水平, Cr 处于无污染水平。

表 7-4 郊区城镇中心街道灰尘重金属的地积累指数及其分级

Tab. 7-4 the geoaccumulation indexes and the classification of heavy metals in the street dust of each town's center in Shanghai suburban area

| 区 | 城镇 | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|--------|------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| 宝山区 | 罗店镇 | 0.32 / II | 2.90 / IV | 1.30 / III | 3.25 / V | 3.56 / V |
| 嘉定区 | 嘉定镇 | 0.01 / II | 2.90 / IV | 1.61 / III | 2.59 / IV | 2.63 / IV |
| 青浦区 | 朱家角镇 | -0.24 / I | 2.51 / IV | 0.94 / II | 2.88 / IV | 2.27 / IV |
| 松江区 | 松江镇 | -0.68 / I | 2.70 / IV | 0.52 / II | 2.61 / IV | 2.04 / IV |
| 金山区 | 枫泾镇 | -0.56 / I | 2.41 / IV | 0.58 / II | 2.16 / IV | 1.34 / III |
| 闵行区 | 吴泾镇 | 0.27 / II | 2.04 / IV | 1.01 / III | 2.81 / IV | 1.98 / III |
| 奉贤区 | 南桥镇 | 0.23 / II | 2.51 / IV | 1.28 / III | 2.02 / IV | 2.56 / IV |
| 南汇区 | 惠南镇 | 0.15 / II | 2.59 / IV | 1.14 / III | 2.55 / IV | 2.52 / IV |
| 浦东新区 | 川沙镇 | -0.14 / I | 2.28 / IV | 0.77 / II | 2.45 / IV | 2.37 / IV |
| 平均污染指数 | | -0.07 / I | 2.54 / IV | 1.02 / III | 2.59 / IV | 2.37 / IV |

7.1.4 讨论

基于地积累指数法的评价结果表明: 上海市区和郊区城镇街道灰尘重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 普遍存在着不同程度的污染。

从平均污染指数来看, 市区街道灰尘重金属 Cr 处于清洁水平、Ni 处于轻度污染水平, Cu 处于偏中度污染水平, Pb 和 Zn 均处于中度污染水平。但从各重金属污染的空间分布特征来看, 区域内重金属的污染水平具有较大的空间差异性, 市区内环线以内黄浦江两岸区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染较为严重, 位于中度污染以上水平; 而内环以外宝山区和浦东新区部分区域 Cr 则表现出偏中度以上的污染水平; Ni 在浦东外环线附近部分区域也表现出偏重污染水平。

总体来说, 与市区相比, 小城镇(枫泾镇、松江新区和朱家角镇)街道灰尘重金属污染相对较轻, 其中, Cr 位于清洁水平, Ni 位于轻度污染水平, Cu 处于轻度污染~偏中度污染水平, Pb 和 Zn 均位于偏中度污染水平, Cd 位于偏中度污染~中度污染水平。各城镇街道灰尘重金属污染水平也表现为空间分布差异较大, 局部污染严重。郊区城镇中心街道灰尘重金属(除 Cr 不存在污染)污染水平明显较高, Cu、Pb 和 Zn 均位于中度污染水平, Ni 位于偏中度污染水平。

7.2 基于潜在生态危害指数法的评价

潜在生态危害指数法是瑞典学者 Hakanson 于 1980 年建立的用于评价沉积物重金属污染及生态危害的方法, 并给出了潜在生态危害程度的定量划分方法, 是目前国内外沉积物质量评价中应用最广泛的方法之一, 在土壤重金属污染评价中也有应用。本文主要对上海城市街道灰尘重金属 Cr、Cu、Pb 和 Zn 的潜在生态危害进行评价。

7.2.1 潜在生态危害指数计算方法

$$\text{单个重金属污染指数: } C_f^i = \frac{C^i}{C_n^i} \quad (\text{式 7-2})$$

其中: C_f^i 为 i 重金属的污染系数, C^i 为 i 重金属的实测浓度, C_n^i 为 i 重金属的评价参比值, 本文选择上海市土壤环境背景值作为参比值 (本论文 7.1)。

$$\text{重金属的污染程度: } C_d = \sum_i^m C_f^i \quad (\text{式 7-3})$$

某一区域 i 重金属的潜在生态危害系数:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad (\text{式 7-4})$$

其中 T_r^i 为重金属毒性响应系数, 被用来反映重金属的毒性水平及生物对重金属的敏感程度。其中, Cr、Cu、Pb 和 Zn 的 T_r^i 分别取值为 2、5、5 和 1。

多种重金属的潜在生态危害指数 RI (potential ecological risk index) 等于所有重金属潜在生态危害系数的总和, 计算公式为:

$$RI = \sum_i^m E_r^i = \sum_i^m T_r^i \cdot C_f^i = \sum_i^m T_r^i \cdot \frac{C^i}{C_n^i} \quad (\text{式 7-5})$$

Hakanson 根据底泥中 8 种污染物包括 PCB、Hg、Cd、As、Cu、Pb、Cr 和 Zn 的含量对 C_d 、 E_r^i 和 RI 值的范围进行了划分并确定了沉积物的污染等级, 本文所分析的污染物数量与此不同, 因此需对上述 C_d 、 E_r^i 和 RI 值的范围相应进行调整。调整后的具体数值及分级见表 7-5。

表 7-5 评价指标与污染程度和潜在生态风险程度的关系

Tab. 7-5 the relation between the pollution level & ecological risk level with the evaluation index

| 污染程度 | | C_f^i | C_d | 污染程度 | | E_r^i | RI |
|------|-----|--------------------|--------------------|--------|-----|-----------------------|---------------------|
| 清洁 | I | $C_f^i < 1$ | $C_d < 4$ | 生态危害低 | I | $E_r^i < 15$ | $RI < 50$ |
| 低污染 | II | $1 \leq C_f^i < 3$ | $4 \leq C_d < 8$ | 生态危害中等 | II | $15 \leq E_r^i < 30$ | $50 \leq RI < 100$ |
| 中污染 | III | $3 \leq C_f^i < 6$ | $8 \leq C_d < 16$ | 生态危害较高 | III | $30 \leq E_r^i < 60$ | $100 \leq RI < 200$ |
| 较高污染 | IV | $6 \leq C_f^i < 9$ | $16 \leq C_d < 32$ | 生态危害高 | IV | $60 \leq E_r^i < 120$ | $RI \geq 200$ |
| 高污染 | V | $C_f^i \geq 9$ | $C_d \geq 32$ | 生态危害极高 | V | $E_r^i \geq 120$ | |

7.2.2 小城镇街道灰尘重金属的潜在生态危害评价

根据公式 7-2 和公式 7-3 分别计算出三个小城镇和市区街道灰尘重金属的污染指数 C_j^i 及其综合污染程度 C_d , 结果如表 7-6 所示。从单个重金属的污染指数 C_j^i 来看, 枫泾镇、松江新区和朱家角镇街道灰尘中重金属 Cr 均位于低污染水平; 除朱家角镇街道灰尘中的 Cu 位于较高污染的水平, 各城镇街道灰尘中的 Cu、Pb 和 Zn 均位于中污染水平。从重金属的综合污染程度 C_d 来看, 枫泾镇和松江新区街道灰尘重金属综合污染位于中污染水平, 朱家角镇街道灰尘中重金属综合污染位于较高污染水平。而与小城镇相比, 市区街道灰尘重金属 (除 Cr) 的污染水平明显高于小城镇, 其中, Cu 处于较高的污染水平, Pb 和 Zn 均位于高污染水平, 重金属综合污染位于较高污染水平。

表 7-6 郊区城镇街道灰尘重金属的污染指数与综合污染程度分级

Tab. 7-6 the classification of the heavy metal contamination indexes and synthetic pollution level in street dust of three small towns

| 城镇 | | C_j^i /分级 | | | | C_d /分级 |
|------|-----|-------------|------------|------------|------------|-------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| 枫泾镇 | 平均值 | 1.53 / II | 3.64 / III | 5.37 / III | 4.88 / III | 15.43 / III |
| | 范围 | 0.27~7.72 | 0.94~17.20 | 0.82~30.31 | 1.35~25.76 | 4.42~50.49 |
| 松江新区 | 平均值 | 1.37 / II | 3.50 / III | 4.65 / III | 4.06 / III | 13.58 / III |
| | 范围 | 0.39~4.79 | 1.01~9.02 | 0.59~13.37 | 1.31~9.95 | 4.09~30.97 |
| 朱家角镇 | 平均值 | 1.07 / II | 6.54 / IV | 4.83 / III | 5.74 / III | 18.17 / IV |
| | 范围 | 0.40~2.84 | 0.84~32.83 | 0.47~15.49 | 1.10~18.26 | 2.81~60.55 |
| 市区 | 平均值 | 1.94 / II | 7.56 / IV | 10.15 / V | 10.39 / V | 30.04 / IV |
| | 范围 | 1.45~3.11 | 4.12~9.45 | 5.02~14.69 | 4.11~14.90 | 14.70~40.77 |

利用重金属污染系数 C_j^i 及综合污染程度 C_d 虽然能够评价某一区域的污染特征, 但不能揭示所在区域重金属污染的潜在生态危害程度。根据公式 7-4 和公式 7-5 分别计算了小城镇和市区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Pb 和 Zn 的潜在生态危害系数 E_j^i 及其潜在生态危害指数 RI , 所得结果列于表 7-7。从单个重金属元素的 E_j^i 来看, 各小城镇和市区街道灰尘重金属 Cr 和 Zn 生态危害均较低; 除朱家角镇街道灰尘重金属 Cu 生态危害较高, 各小城镇街道灰尘重金属 Cu 和 Pb 生态危害中等, 而市区街道灰尘重金属 Cu 和 Pb 生态危害均较高。从 4 种重金属元素的潜在生态危害指数 RI 来看, 松江新区街道灰尘重金属表现为生态危害低, 枫泾镇和朱家角镇街道灰尘重金属表现为生态危害中等, 而市区街道灰尘重金属则表现为生态危害较高。在 4 种重金属元素中, 重金属 Cu 和 Pb 对街道灰尘潜在生态危害的贡献较大。

表 7-7 郊区城镇街道灰尘重金属的潜在生态风险程度分级

Tab. 7-7 the classification of the heavy metal ecological risk indexes in street dust of towns

| 城镇 | | E_r^i /分级 | | | | RI /分级 |
|------|-----|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| 枫泾镇 | 平均值 | 3.06 / I | 18.21 / II | 26.85 / II | 4.88 / I | 53.01 / II |
| | 范围 | 0.53~15.44 | 4.72~86.01 | 4.12~151.57 | 1.35~25.76 | 13.64~172.44 |
| 松江新区 | 平均值 | 2.74 / I | 17.48 / II | 23.26 / II | 4.06 / I | 47.54 / I |
| | 范围 | 0.77~9.57 | 5.07~45.10 | 2.94~66.86 | 1.31~9.95 | 11.76~107.56 |
| 朱家角镇 | 平均值 | 2.13 / I | 32.68 / III | 24.13 / II | 5.74 / I | 64.68 / II |
| | 范围 | 0.80~5.68 | 4.20~164.16 | 2.35~77.45 | 1.10~18.26 | 8.45~247.60 |
| 市区 | 平均值 | 3.87 / I | 37.79 / III | 50.76 / III | 10.39 / I | 102.82 / III |
| | 范围 | 2.90~6.23 | 20.61~47.27 | 25.08~73.43 | 4.11~14.90 | 52.71~138.18 |

7.2.3 市区街道灰尘重金属的潜在生态危害评价

根据公式 7-2 和公式 7-3 计算了市区街道灰尘重金属的污染指数 C_j^i 及其综合污染程度 C_d , 结果如表 7-8 所示。从单个重金属的污染指数 C_j^i 来看, 上海市区各区 (除静安区) 街道灰尘重金属 Cr 表现为低污染水平; 除黄浦区街道灰尘重金属 Cu 位于高污染水平, 其它各区 Cu 均表现为中污染和较高污染水平; 各区 Pb 和 Zn 主要表现为较高污染水平和高污染水平。从重金属的综合污染程度 C_d 来看, 位于内环线以内的黄浦区、卢湾区和徐汇区街道灰尘重金属均表现出高污染水平, 其它各区街道灰尘重金属均表现为较高污染水平 (除静安区)。

总体来说 (表 7-8), 市区街道灰尘重金属 Pb 表现出高污染水平, Cu 和 Zn 表现出较高的污染水平, Cr 表现为低污染水平; 市区街道灰尘重金属的综合污染位于较高的污染水平。

为了进一步评价上海市区街道灰尘重金属污染的潜在生态危害程度, 根据公式 7-4 和公式 7-5 计算了市区街道灰尘中 Cr、Cu、Pb 和 Zn 的潜在生态危害系数 E_r^i 及其潜在生态危害指数 RI , 所得结果列于表 7-9。从单个重金属元素的潜在生态危害系数 E_r^i 来看, 市区各区街道灰尘重金属 Cr 和 Zn 生态危害均较低; 除普陀区、闵行区和宝山区街道灰尘重金属 Cu 生态危害中等, 其它各区 Cu 生态危害均较高; 位于内环线以内各区包括黄浦区、卢湾区和徐汇区街道灰尘中 Pb 均表现为生态危害高, 其它各区 Pb 均表现为生态危害较高。从 4 种重金属的潜在生态危害指数 RI 来看, 黄浦区、卢湾区、徐汇区、闸北区和虹口区均表现为潜在生态危害较高, 而其它各区表现为生态危害中等。在 4 种重金属中, Cu 和 Pb 对街道灰尘的潜在生态危害的贡献较大。

总体来说, 市区街道灰尘重金属 Cu 和 Pb 生态危害较高, Cr 和 Zn 生态危害

较低；市区街道灰尘重金属的潜在生态危害处于中等水平，其中，内环线以内区域街道灰尘重金属的潜在生态危害较高；重金属 Cu 和 Pb 对街道灰尘的潜在生态危害贡献较大。

表 7-8 市区街道灰尘重金属的污染指数与综合污染程度分级

Tab. 7-8 the classification of the heavy metal contamination indexes and synthetic pollution level in street dust of Shanghai urban area

| 区 | | C_j^i /分级 | | | | C_d /分级 |
|------|-----|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| 黄浦区 | 平均值 | 1.74 / II | 9.88 / V | 22.76 / V | 13.59 / V | 47.96 / V |
| | 范围 | 1.27~2.20 | 9.13~10.63 | 21.10~24.41 | 10.22~16.96 | 41.72~54.19 |
| 静安区 | 平均值 | 0.72 / I | 2.39 / II | 3.24 / III | 3.46 / III | 9.81 / III |
| | 范围 | / | / | / | / | / |
| 卢湾区 | 平均值 | 1.41 / II | 8.56 / IV | 15.04 / V | 11.06 / V | 36.05 / V |
| | 范围 | 1.14~1.67 | 5.06~12.06 | 11.86~18.21 | 8.70~13.41 | 26.76~45.34 |
| 徐汇区 | 平均值 | 1.47 / II | 7.99 / IV | 22.52 / V | 11.08 / V | 43.05 / V |
| | 范围 | 0.39~2.63 | 2.52~18.09 | 2.80~174.24 | 3.04~21.81 | 9.39~203.07 |
| 长宁区 | 平均值 | 1.28 / II | 6.49 / IV | 10.40 / V | 7.06 / IV | 25.24 / IV |
| | 范围 | 0.69~1.75 | 3.05~10.92 | 4.62~17.07 | 4.61~10.91 | 13.63~37.20 |
| 普陀区 | 平均值 | 1.28 / II | 5.21 / III | 6.87 / IV | 6.25 / IV | 19.46 / IV |
| | 范围 | 0.59~2.08 | 1.64~9.63 | 2.13~14.34 | 2.60~12.59 | 7.19~33.50 |
| 闸北区 | 平均值 | 2.12 / II | 6.99 / IV | 11.44 / V | 7.54 / IV | 28.07 / IV |
| | 范围 | 0.80~4.69 | 1.78~18.58 | 2.56~45.68 | 2.43~16.56 | 7.56~82.40 |
| 虹口区 | 平均值 | 1.72 / II | 8.67 / IV | 10.77 / V | 8.35 / IV | 30.00 / IV |
| | 范围 | 0.71~3.45 | 4.04~18.74 | 4.12~23.28 | 3.80~16.58 | 12.67~62.06 |
| 杨浦区 | 平均值 | 1.83 / II | 6.74 / IV | 8.13 / IV | 6.04 / IV | 22.73 / IV |
| | 范围 | 0.28~9.95 | 0.58~14.59 | 1.11~14.66 | 0.95~13.78 | 3.21~47.49 |
| 闵行区 | 平均值 | 1.22 / II | 4.76 / III | 9.63 / V | 6.17 / IV | 21.79 / IV |
| | 范围 | 0.56~1.77 | 2.00~6.78 | 4.54~23.94 | 4.22~9.32 | 13.53~33.85 |
| 宝山区 | 平均值 | 4.67 / III | 4.76 / III | 6.54 / IV | 6.68 / IV | 22.66 / IV |
| | 范围 | 0.92~17.67 | 0.99~11.39 | 2.40~16.82 | 1.68~11.97 | 7.03~48.94 |
| 浦东新区 | 平均值 | 1.81 / II | 6.22 / IV | 8.91 / IV | 8.10 / IV | 25.05 / IV |
| | 范围 | 0.24~13.13 | 1.42~23.11 | 1.76~87.51 | 1.76~23.50 | 5.61~105.65 |
| 合计 | 平均值 | 1.90 / II | 6.35 / IV | 10.35 / V | 7.82 / IV | 26.42 / IV |
| | 范围 | 0.24~17.67 | 0.58~23.11 | 1.11~174.24 | 0.95~23.50 | 3.21~203.07 |

表 7-9 市区街道灰尘重金属的潜在生态风险程度分级

Tab. 7-9 the classification of the heavy metal potential ecological risk indexes in street dust of Shanghai urban area

| 区 | | E_p^i /分级 | | | | RI/分级 |
|------|-----|-------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| 黄浦区 | 平均值 | 3.47 / I | 49.40 / III | 113.78 / IV | 13.59 / I | 180.24 / III |
| | 范围 | 2.54~4.40 | 45.67~53.13 | 105.48~122.07 | 10.22~16.96 | 163.92~196.55 |
| 静安区 | 平均值 | 1.43 / I | 11.95 / I | 16.21 / II | 3.46 / I | 33.05 / I |
| | 范围 | | | | | |
| 卢湾区 | 平均值 | 2.81 / I | 42.79 / III | 75.18 / IV | 11.06 / I | 131.84 / III |
| | 范围 | 2.28~3.34 | 25.30~60.28 | 59.30~91.05 | 8.70~13.41 | 95.59~168.08 |
| 徐汇区 | 平均值 | 2.93 / I | 39.93 / III | 112.58 / IV | 11.08 / I | 166.53 / III |
| | 范围 | 0.79~5.25 | 12.62~90.46 | 14.01~871.22 | 3.04~21.81 | 33.00~946.68 |
| 长宁区 | 平均值 | 2.56 / I | 32.48 / III | 52.02 / III | 7.06 / I | 94.11 / II |
| | 范围 | 1.39~3.51 | 15.27~54.59 | 23.10~85.36 | 4.61~10.91 | 46.29~145.92 |
| 普陀区 | 平均值 | 2.56 / I | 26.05 / II | 34.36 / III | 6.25 / I | 68.14 / II |
| | 范围 | 1.18~4.16 | 8.22~48.16 | 10.65~71.70 | 2.60~12.59 | 23.10~122.14 |
| 闸北区 | 平均值 | 4.23 / I | 34.93 / III | 57.18 / III | 7.54 / I | 103.88 / III |
| | 范围 | 1.60~9.38 | 8.88~92.89 | 12.79~228.40 | 2.43~16.56 | 25.69~341.02 |
| 虹口区 | 平均值 | 3.43 / I | 43.34 / III | 53.84 / III | 8.35 / I | 111.30 / III |
| | 范围 | 1.43~6.90 | 20.19~93.68 | 20.59~116.42 | 3.80~16.58 | 46.01~233.59 |
| 杨浦区 | 平均值 | 3.65 / I | 33.68 / III | 40.65 / III | 6.04 / I | 84.02 / II |
| | 范围 | 0.59~19.91 | 2.91~72.96 | 5.56~73.29 | 0.95~13.78 | 10.76~173.30 |
| 闵行区 | 平均值 | 2.44 / I | 23.82 / II | 48.18 / III | 6.17 / I | 80.61 / II |
| | 范围 | 1.11~3.54 | 9.98~33.91 | 22.69~119.69 | 4.22~9.32 | 44.99~146.93 |
| 宝山区 | 平均值 | 9.34 / I | 23.81 / II | 32.71 / III | 6.68 / I | 72.54 / II |
| | 范围 | 1.84~35.35 | 4.97~56.94 | 11.99~84.08 | 1.68~11.97 | 24.70~156.52 |
| 浦东新区 | 平均值 | 3.62 / I | 31.12 / III | 44.57 / III | 8.10 / I | 87.41 / II |
| | 范围 | 0.47~26.26 | 7.08~115.57 | 8.81~437.56 | 1.76~23.50 | 19.00~476.85 |
| 合计 | 平均值 | 3.80 / I | 31.74 / III | 51.75 / III | 7.82 / I | 95.05 / II |
| | 范围 | 0.47~35.35 | 2.91~115.57 | 5.56~871.22 | 0.95~23.50 | 10.76~946.68 |

7.2.4 郊区城镇中心街道灰尘重金属的潜在生态危害评价

根据公式 7-2 和公式 7-3 计算了郊区城镇中心街道灰尘重金属的污染指数 C_p^i 及其综合污染程度 C_d ，如表 7-10 所示。从单个重金属的污染指数 C_p^i 来看，郊区

城镇中心街道灰尘重金属 Cr 除松江新区位于清洁水平, 其它各区均表现为低污染水平; Cu 和 Pb 均位于较高污染水平以上, 其中, 罗店镇、嘉定镇和松江新区街道灰尘重金属 Cu 和 Pb 均位于高污染水平; Zn 均位于中污染水平以上, 其中, 枫泾镇和吴泾镇街道灰尘重金属 Zn 位于中污染水平, 罗店镇和嘉定镇位于高污染水平, 其它各城镇中心均位于较高污染水平。从重金属的综合污染程度 C_d 来看, 除宝山区罗店镇重金属表现为高污染水平, 其它城镇中心街道灰尘重金属均表现为较高污染水平。

总体来说, 郊区城镇中心街道灰尘中重金属 Cr 位于低污染水平, Cu 和 Zn 位于较高污染水平, Pb 位于高污染水平; 郊区城镇中心街道灰尘重金属的综合污染表现为较高污染水平。

表 7-10 郊区城镇中心街道灰尘重金属的污染指数与综合污染程度分级

Tab. 7-10 the classification of the heavy metal contamination indexes and synthetic pollution level in street dust of each town's center in the suburban area of Shanghai city

| 区 | 城镇 | C_i /分级 | | | | C_d /分级 |
|------|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| 宝山区 | 罗店镇 | 1.88 / II | 11.20 / V | 14.26 / V | 17.73 / V | 45.06 / V |
| 嘉定区 | 嘉定镇 | 1.51 / II | 11.20 / V | 9.03 / V | 9.29 / V | 31.04 / IV |
| 青浦区 | 朱家角镇 | 1.27 / II | 8.57 / IV | 11.05 / V | 7.24 / IV | 28.12 / IV |
| 松江区 | 松江新区 | 0.94 / I | 9.74 / V | 9.18 / V | 6.17 / IV | 26.02 / IV |
| 金山区 | 枫泾镇 | 1.01 / II | 7.97 / IV | 6.71 / IV | 3.80 / III | 19.50 / IV |
| 闵行区 | 吴泾镇 | 1.80 / II | 6.17 / IV | 10.53 / V | 5.93 / III | 24.44 / IV |
| 奉贤区 | 南桥镇 | 1.76 / II | 8.53 / IV | 6.08 / IV | 8.87 / IV | 25.25 / IV |
| 南汇区 | 惠南镇 | 1.66 / II | 9.05 / V | 8.78 / IV | 8.58 / IV | 28.08 / IV |
| 浦东新区 | 川沙镇 | 1.37 / II | 7.30 / IV | 8.18 / IV | 7.78 / IV | 24.62 / IV |
| 平均值 | 分级 | 1.47 / II | 8.86 / IV | 9.31 / V | 8.38 / IV | 28.01 / IV |

根据公式 7-4 和公式 7-5 计算了郊区各城镇中心街道灰尘重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cr 的潜在生态危害系数 E_i' 及其潜在生态危害指数 RI , 以进一步评价郊区城镇中心街道灰尘重金属污染的潜在生态危害程度, 所得结果列于表 7-11。从单个重金属元素的 E_i' 来看, 郊区各城镇中心街道灰尘重金属 Cr 生态危害均较低; Zn 除罗店镇表现为生态危害中等, 其它各城镇均表现为生态危害低; 各城镇中心街道灰尘重金属 Cu 和 Pb 生态危害较高, 其中, 罗店镇街道灰尘重金属 Pb 达到生态危害高的水平。从 4 种重金属元素的潜在生态危害指数 RI 来看, 枫泾镇、吴泾镇、南桥镇、川沙镇街道灰尘重金属主要表现为潜在生态危害中等, 其它城镇均表现为潜在生态危害较高。在 4 种重金属中, Cu 和 Pb 对郊区城镇中心街道

灰尘的潜在生态危害贡献较大。

总体来说, 郊区城镇中心街道灰尘重金属 Cr 和 Zn 潜在生态危害低, Cu 和 Pb 的潜在生态危害较高; 郊区城镇中心街道灰尘重金属的潜在生态危害较高, 其中, 重金属 Cu 和 Pb 对街道灰尘的潜在生态危害贡献较大。

表 7-11 郊区城镇中心街道灰尘重金属的潜在生态风险程度分级

Tab. 7-11 the classification of the heavy metal potential ecological risk indexes in street dust of each town's center in the suburban area of Shanghai city

| 区 | 城镇 | E_r' /分级 | | | | RI/分级 |
|------|------|------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| | | Cr | Cu | Pb | Zn | |
| 宝山区 | 罗店镇 | 3.75 / I | 56.00 / III | 71.29 / IV | 17.73 / II | 148.77 / III |
| 嘉定区 | 嘉定镇 | 3.03 / I | 56.02 / III | 45.15 / III | 9.29 / I | 113.50 / III |
| 青浦区 | 朱家角镇 | 2.54 / I | 42.83 / III | 55.23 / III | 7.24 / I | 107.84 / III |
| 松江区 | 松江镇 | 1.87 / I | 48.70 / III | 45.89 / III | 6.17 / I | 102.63 / III |
| 金山区 | 枫泾镇 | 2.03 / I | 39.87 / III | 33.57 / III | 3.80 / I | 79.27 / II |
| 闵行区 | 吴泾镇 | 3.61 / I | 30.87 / III | 52.63 / III | 5.93 / I | 93.04 / II |
| 奉贤区 | 南桥镇 | 3.53 / I | 42.66 / III | 30.42 / III | 8.87 / I | 85.48 / II |
| 南汇区 | 惠南镇 | 3.33 / I | 45.27 / III | 43.92 / III | 8.58 / I | 101.10 / III |
| 浦东新区 | 川沙镇 | 2.73 / I | 36.51 / III | 40.90 / III | 7.78 / I | 87.91 / II |
| | 平均值 | 2.94 / I | 44.30 / III | 46.56 / III | 8.38 / I | 102.17 / III |

7.2.5 讨论

基于潜在生态危害指数的评价结果表明: 从单个重金属的污染指数来看, 上海市区和郊区城镇街道灰尘重金属 Cr、Cu、Pb 和 Zn 均存在不同程度的污染, 其中, Cr 的污染水平较低, Cu、Pb 和 Zn 位于中污染以上水平; 从重金属的综合污染程度来看, 市区和郊区城镇街道灰尘位于中污染水平以上, 位于内环以内区域街道灰尘重金属达到了高污染水平; 从单个重金属的生态危害系数来看, 市区和郊区街道灰尘重金属 Cr 和 Zn 的生态危害低, Cu 和 Pb 的生态危害较高; 从重金属的潜在生态危害指数来看, 市区和郊区街道灰尘重金属生态危害中等, 市区内环线以内区域和郊区各城镇中心街道灰尘重金属的生态危害达到了较高水平。在 4 种重金属中, Cu 和 Pb 对街道灰尘重金属的生态危害贡献较大。

7.3 小结

1. 采用地积累指数法和潜在生态危害指数法从不同角度对上海城市街道灰尘重金属污染评价得出的结论基本一致, 只是由于不同评价方法的分级不同使城市街道灰尘重金属污染等级的划分出现一定的差异。
2. 评价结果表明: 上海市区和郊区城镇街道灰尘重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 普遍存在着不同程度的污染。从平均污染状况来看, 市区和郊区城镇街道灰尘重金属 Cr 位于清洁水平; Ni 位于轻度污染水平; Cd、Cu、Pb 和 Zn 均位于偏中度污染水平以上。
3. 市区各重金属污染的空间分布差异较大, 市区内环线以内黄浦江两岸区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染较为严重, 位于中度污染以上水平; 而内环以外宝山区和浦东新区部分区域街道灰尘重金属 Cr 表现出偏中度以上的污染水平; Ni 在浦东外环线附近部分区域也表现出偏重污染水平。
4. 上海城市街道灰尘重金属 Cr 和 Zn 的生态危害低, Cu 和 Pb 的生态危害较高; 从重金属平均生态危害指数来看, 上海城市街道灰尘重金属生态危害中等, 其中, 市区内环线以内区域和各城镇中心街道灰尘重金属的生态危害达到了较高水平。在 4 种重金属中, Cu 和 Pb 对街道灰尘重金属的生态危害贡献较大。

8 结论与展望

8.1 结论

与城市土壤和大气颗粒物相比,城市街道灰尘是一种物质组成和来源复杂的环境介质,受汽车交通运输、工业生产和城市建设等人类活动的影响,街道灰尘中累积了大量的重金属,从而成为城市环境重金属污染的一个重要来源。城市街道灰尘中的重金属对城市大气、水环境造成污染,危害人体健康,已引起了国内外学者的广泛重视,并对城市街道灰尘重金属的含量水平、分布特征、来源分析和赋存形态等方面进行了研究。本文力图循着这一主线,对上海城市街道灰尘重金属污染进行了研究。

本文选取了上海市区(外环线以内区域)和郊区城镇为研究区域,初步分析了城市街道灰尘的物理化学特性包括 pH、有机质和粒径分布特征,重点分析了城市街道灰尘中重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量水平和分布特征,并初步探讨了城市街道灰尘重金属的来源,研究了城市街道灰尘中重金属的赋存形态及其生物有效性,最后对上海城市街道灰尘重金属的污染程度和生态风险进行了评价。本文主要得到了以下几条结论:

1. 上海城市街道灰尘具有独特的理化性质: pH 平均值为 9.52, 范围在 7.86~12.45 之间, 受夏季酸雨中和作用的影响, 街道灰尘的 pH 值夏季低于春季; 有机质的平均含量为 6.3%, 范围在 1.3%~14.7%之间, 街道灰尘有机质主要来源于汽车尾气排放和城市垃圾, 其次来源于土壤的风化; 街道灰尘的平均粒径和中值粒径分别为 163.7 和 136.3 μm , 街道灰尘的粒径分布主要表现为双峰和多峰的非正态分布, 反映了其物质组成的多源性。
2. 市区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 105、152、65、196 和 584 mg/kg, 分别为环境背景值的 1.4、5.4、2.1、7.9 和 6.9 倍; 郊区城镇中心街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 110、253、100、237、721 mg/kg, 分别为环境背景值的 1.5、8.9、3.1、9.3 和 8.4 倍。
3. 市区街道灰尘各重金属含量的空间分布差异较大, 局部污染严重: 内环线以内区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染较为严重, 其平均含量分别为 246、359 和 912 mg/kg, 分别为环境背景值的 8.8、14.5 和 10.7 倍; 污染中心主要位于四川北路、徐家汇、陆家嘴等商业区和交通要道; 市区街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 的污染相对较轻, Cr 和 Ni 的污染中心主要位于外环线附近和浦东新区陆家嘴商贸区(近内环线), 污染中心街道灰尘中重金属 Cr 的含量在 495~1325mg/kg 之间, Ni 的含量在 319~650mg/kg 之间, 市区内环线以内没有出现 Cr 和 Ni 的污染中心。

4. 各城镇不同类型采样点街道灰尘中重金属含量具有显著差异。枫泾镇街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 表现为：居住区>公路>乡村，Cd 表现为：公路>居住区>乡村；松江新区街道灰尘重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 均表现为：商业区>新居民区>待开发区，Cd 表现为：新居民区>商业区>待开发区；朱家角镇街道灰尘重金属 Cu 和 Zn 均表现为：居民区>风景区>公路>乡村，重金属 Cd 和 Pb 均表现为：风景区>居民区>公路>乡村，而重金属 Cr 和 Ni 的含量则没有显著的区域差异。
5. 上海郊区城镇街道灰尘重金属含量的季节变化分析发现，各城镇街道灰尘中重金属 Cd、Cu、Pb、Zn、Fe 和 Mn 含量无显著的季节性变化；各城镇街道灰尘重金属 Cr 和 Ni 含量季节性变化显著，主要表现为夏季含量较高，春季含量较低，夏季 Cr 的含量为春季的 1.9~3.4 倍，Ni 为春季的 1.9~3.8 倍。
6. 上海城市街道灰尘重金属和有机质的相关分析和主成分分析的结果表明：市区街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染，其次来源于工业污染；郊区小城镇街道灰尘重金属主要来源于汽车交通污染，其次来源于岩石和土壤的风化，一些未知的污染源对街道灰尘中重金属具有特殊的贡献。
7. 上海城市街道灰尘重金属赋存形态分析的结果表明：Cr 和 Zn 主要以残渣态的形式存在，含量分别占总量的 64.6%和 81.5%，其次结合在铁锰氧化物结合态中；Cu 主要以有机物结合态的形式存在，含量占 61.9%，其次结合在残渣态和铁锰氧化物结合态；Pb 主要结合在铁锰氧化物结合态中，含量占 71.7%；Ni 主要以铁锰氧化物结合态和残渣态的形式存在，含量分别占总量的 44.3%和 36.5%；只有少量的重金属结合在碳酸盐态和可交换态中，平均含量不到 10%。市区和郊区城镇街道灰尘重金属具有相似的形态分布，但市区街道灰尘中 Cr、Cu 和 Ni 的残渣态含量明显高于小城镇街道灰尘中残渣态的含量。根据重金属的赋存形态得出上海城市街道灰尘重金属的生物有效性表现为：Pb>Ni>Cu>Zn>Cr。
8. 采用地积累指数法和潜在生态危害指数法的评价结果表明：上海城市街道灰尘重金属 Cr 位于清洁水平，Ni 位于轻度污染水平，Cd、Cu、Pb 和 Zn 均位于偏中度污染水平以上；市区各重金属污染的空间分布差异较大，其中内环线以内黄浦江两岸区域街道灰尘重金属 Cu、Pb 和 Zn 污染较为严重，位于中度污染以上水平，而内环以外宝山区和浦东新区的部分区域 Cr 则表现出偏中度以上的污染水平；Ni 在浦东外环线附近部分区域也表现出偏重污染水平；上海城市街道灰尘重金属生态危害中等，其中，市区内环线以内区域和郊区各城镇中心街道灰尘重金属的生态危害达到了较高水平；在 4 种重金属中，Cu 和 Pb 对街道灰尘重金属的生态危害贡献较大。

8.2 今后的研究展望

本文仅对上海城市街道灰尘的理化特性、重金属的分布特征和赋存形态等方面开展了初步的静态的研究,对城市街道灰尘的物质组成和重金属的来源判析仍主要采用定性的描述和统计学上的分析,在今后的研究工作中,在以下几个方面还有待进一步探讨和完善:(1)城市街道灰尘的物质组成和化学性质;(2)城市街道灰尘重金属在不同类型功能区的空间分布特征;(3)城市街道灰尘重金属来源判析的定量化;(4)城市街道灰尘重金属在环境中的迁移转化规律;(5)城市街道灰尘重金属污染的环境效应,主要包括城市街道灰尘重金属的毒理实验和对河流水体重金属污染的贡献率。

附 录

发表论文:

- ◇ 张菊, 陈振楼, 刘杰. 上海河流氮负荷的年际变化及其水体富营养化的原因探讨. 环境污染与防治, 2005, 27 (1): 29~33.
- ◇ 邓焕广, 陈振楼, 张菊, 许世远, 姚春霞. 滨岸排污口对潮滩沉积物中重金属的影响研究. 水土保持学报, 2005 (2): 96~99.
- ◇ 姚春霞, 陈振楼, 张菊. 上海市浦东新区蔬菜地土壤重金属含量与评价. 土壤, 2005, 37 (1), 已录用.
- ◇ 姚春霞, 陈振楼, 张菊, 侯晶. 上海市郊浦东新区部分菜区蔬菜重金属污染评价. 农业环境科学学报, 2005, 24 (3), 已录用.

参与专著编写:

- ◇ 许世远, 陈振楼, 俞立中 等著. 2003. 苏州河底泥污染与整治. 科学出版社.

参与科研项目:

- ◇ 国家自然科学基金重点项目, 2002.01~2005.12, “长江口滨岸潮滩复杂环境条件下物质循环研究”, 项目编号: 40131020。
- ◇ 国家自然科学基金重点项目, 1999.01~2002.12, “长江三角洲水土资源环境演变与调控研究”, 项目编号: 49831070。
- ◇ 国家自然科学基金, 2002.01~2004.12, “长江口潮滩沉积物-水界面氮的季节迁移与反硝化作用”, 项目编号: 40173030。
- ◇ 上海市基础研究重点项目, 2002.08~2005.08, “长江口潮滩污染物源汇通量及其生态效应”, 项目编号: 02DJ14029。
- ◇ 教育部优秀青年教师资助项目, 2002.07~2005.07, “长江口滨岸潮滩氮的界面交换通量与循环机制研究”, 项目编号: 41198054。

参考文献

1. 白世彪, 陈晔, 王建. 等值线绘图软件 SURFER7.0 中九种插值法介绍. 物探化探计算技术, 24 (2), 157~162.
2. 毕春娟. 长江口滨岸潮滩重金属环境生物地球化学研究. 华东师范大学 2004 届博士学位论文.
3. 陈长虹, 方翠贞. 上海市机动车排污状况与污染控制战略. 上海环境科学, 1997, 16(1), 28~31.
4. 邓焕广, 陈振楼, 姚春霞. 上海酸雨变化及对策. 云南地理环境研究, 2004, 16 (1): 29~32.
5. 杜佩轩, 田晖, 韩永明等. 城市灰尘粒径组成及环境效应. 岩石矿物学杂志, 2002, 21 (1): 93~98.
6. 杜佩轩, 田晖, 刘健等. 论城市环境灾害化学定时炸弹的基本类型. 陕西地质, 2002, 20 (1): 60~65.
7. 杜佩轩, 田晖, 韩永明. 城市灰尘概念、研究内容与方法. 陕西地质, 2004, 22 (1): 73~79.
8. 杜佩轩, 马智民, 韩永明, 柯海玲. 城市灰尘污染及治理. 城市问题, 2004, 第 2 期: 46~49.
9. 多布罗沃利斯基 BB, 1987. 微量元素地理学 (中译本, 朱颜明译), 北京, 科学出版社.
10. 韩永明, 杜佩轩, 李智明. 西安市灰尘循环模式及搬运沉积. 物探与化探, 2003, 27 (3): 227~229.
11. 廖自基编著. 1989, 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化. 北京, 科学出版社.
12. 刘云燕, 魏显有, 王秀敏等. 土壤中铅镉的化学形态和有效态的提取与分离研究. 河北农业大学学报. 1998, 21 (4): 44~47.
13. 钱华. 环境铅污染来源及其对人体健康的影响. 环境监测管理与技术. 1998, 10 (6): 14~17.
14. 邱洪斌, 李兴渊, 赵红宇. 街道扬尘粒径特征及污染贡献研究. 黑龙江医院科学, 2002, 25 (4): 7.
15. 任慧敏, 王金达, 张学林. 沈阳市土壤铅的空间分布及风险评价研究. 地球科学进展, 2004, 19 (增刊): 429~433.
16. 沈晓明, 儿童铅中毒. 北京, 人民卫生出版社, 1996, 81.
17. 腾彦国, 庾先国, 倪师军等. 应用地质累积指数评价沉积物中重金属污染: 选择地球化学背景的影响. 环境科学与技术, 2002, 25 (2): 7~9.
18. 田晖. 西安市街道灰尘中镉、铬、铅赋存形态及环境效应. 北京地质, 2002, 14 (2): 34~39.
19. 田晖, 刘连刚, 徐文世. 西安市灰尘来源探析. 北京地质, 2002, 14 (1): 23~27.
20. 王金达, 刘景双, 于君宝等. 沈阳市城区土壤和灰尘中铅的分布特征. 中国环境科学, 2003, 23 (3): 300~304.
21. 魏金枝, 朱振岗, 王贤珍等. 道路扬尘毒性研究. 环境与健康杂志, 2002, 19(4): 325~327.
22. 魏金枝, 朱振岗, 王贤珍等. 哈尔滨市街道扬尘污染状况分析. 环境与健康杂志, 1999, 16 (1): 26~27.
23. 王云主编. 1992. 上海市土壤环境背景值. 北京, 中国环境科学出版社出版.
24. 吴聿明编著. 1991. 环境统计学. 北京, 中国环境科学出版社. P27.
25. 许道礼, 王佩英. 智力杀手—铅中毒. 科学生活, 1996, (6): 4~54.

26. 许世远主编, 2004. 上海城市自然地理图集. 中华地图出版社.
27. 叶舜华, 汽车排气对交警及隧道工健康的影响. 上海医科大学学报, 1990, 17 (4): 283.
28. 杨士弘, 1997. 城市生态环境学, 北京. 科学出版社, 17~49.
29. 詹金秋, 李彦华, 盛海龙等. 城市环境铅污染状况研究. 广东微量元素科学, 1998, 5 (5): 5~9.
30. 张大年. 城市大气可吸入颗粒物的研究. 上海环境科学, 1999, 18 (4): 154~157.
31. 张辉, 马东升. 南京地区土壤沉积物中重金属形态研究. 环境科学学报, 1997, 17 (3): 346~352.
32. 张辉, 马东升. 南京某合金厂土壤铬污染研究. 中国环境科学, 1997, 17 (1): 80~82.
33. 张辉, 马东升. 公路重金属污染的形态特征及其解吸、吸持能力探讨. 环境化学, 1998, 17 (6): 564~568.
34. 郑一, 王学军, 刘瑞民, 陶澍. 天津地区土壤多环芳烃的克里格插值与污染评价. 中国环境科学, 2003, 23(2): 113~116.
35. Adamo P., Dudka S., Wilson, M.J., McHardy, W., 1996. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environmental Pollution* 91(1), 11~19.
36. Al-Chalabi A.S., Hawker D. 1996. Retention and exchange behaviour of vehicular lead in street dusts from major roads. *Sci. Total Environ.* 187, 105~119.
37. Al-Chalabi A.S., Hawker D. 1997. Response of vehicular lead to the presence of street dust in the atmospheric environment of major roads. *Sci. Total Environ.* 206, 195~202.
38. Al-Rajhi M.A., Al-Shayeb S.M., Seaward M.R.D., Edwards, H.G.M., 1996. Particle size effect for metal pollution analysis of atmospherically deposited dust. *Atmos. Environ.* 30(1), 145~153.
39. Al-Rajhi M.A., Seaward M.R.D., Al-Aamer AS. 1996. Metal levels in indoor and outdoor dust in Riyadh, Saudi Arabia. *Environ Intern* 22(3), 315~324.
40. Allott R.W., Hewitt C.N., Kelly M.R., 1993. The environmental half-lives and mean residence times of contaminants in dust for an urban environment: Barrow-in-Furness. *The Science of the Total Environment* 93, 403~410.
41. Alloway B.J., 1990. *Heavy Metals in Soils*. Blackie, London.
42. Anju D.K. Banerjee, 2003. Heavy metals levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environ. Pollut.* 123, 95~105.
43. Akhter M.S., Madany I.M., 1993. Heavy metals in street and house dust in Bahrain. *Water, Air and Soil Pollution.* 66, 111-119.
44. Ball JE, Jenks R, Aubourg D. 1998. An assessment of the availability of pollutant constituents on road surfaces. *Sci. Total Environ.* 209, 243~254.
45. Bruemer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G., 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite: 1. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science* 39, 37-52.
46. Campo G., Orsi M., Badino G., Giacomelli R., Spezzano P., 1996. Evaluation of motorway pollution in a mountain ecosystem. Pilot project: Susa Valley (Northwest Italy) year 1990~1994. *Sci Total Environ.* 189/190, 161~166.
47. Chan G.Y.S., Chui V.W.D., Wong M.H., 1989. Lead concentration in Hong Kong roadside after reduction of lead level in petrol. *Biomedical and Environmental Science* 2, 131~140.

48. Charlesworth S.M., Lees J.A., 1999. Particulate-associated heavy metals in the urban environment: their transport from source to deposit, Coventry, UK. *Chemosphere* 39(5), 833~848.
49. Charlesworth S.M., Lees J.A., 1999. The transport of particulate-associated heavy metals from source to deposit in the urban environment, Coventry, UK. *The Science of the Total Environment* 235, 351~353.
50. Charlesworth S.M., Lees J.A., 1999. The distribution of heavy metals in deposited urban dusts and sediments, Coventry, England. *Environmental Geochemistry & Health* 21, 97~115.
51. Charlesworth S., Everett M., McCarthy R. et al., 2003. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dust in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK, *Environmental International* 29, 563~573.
52. Chon H-T, Kim K-W, Kim J-Y. 1995. Metal contamination of soils and dusts in Seoul metropolitan city, Korea. *Environmental Geochemistry & Health* 17, 139~146.
53. Chon H-T, Ahn J.S., Jung, M.C., 1998. Seasonal variations and chemical forms of heavy metals in soils and dusts from the satellite cities of Seoul, Korea. *Environmental Geochemistry & Health* 20, 11-86.
54. Dannecker, W., Au, M., Stechmann, H., 1990. Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *The Science of the Total Environment*. 93, 385~392.
55. Day, J.P., Hart, M., Robinson, M.S., 1975. Lead in urban street dust. *Nature*. 253, 343-345.
56. De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacon, E., Berg, T., Larssen, S., Røyset, O., Vadset, M., 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.* 31,2733~2740.
57. Droppo I.G., Irvine K.N., Murphy T.P., Jaskot C., 1998. Fractional metals in street dust of a mixed land use sewershed, Hamilton, Ontario. *Hydrology in a Changing Environment III 1998*, 384-394 [British Hydrological Society].
58. Ellis J.B., Revitt D.M., 1982. Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size studies. *Water, Air and Soil Pollution* 17, 87-100.
59. Evans, E., Ma, M., Kingston, L., Leharne, S., 1992. The speciation pattern of lead in street dusts and soils in the vicinity of two London schools. *Environment International*. 18(2), 153~162.
60. Fergusson, J.E., Forbes, E.A., Schroeder, R.J., Ryan, D.E., 1986, the elemental composition and sources of house dust and street dust, *Sci. Total Environ.* 50,217~221.
61. Fergusson, J.E., Hayes, R.W., Yong, T.S., Thiew, S.H., 1980. Heavy metal pollution by traffic in Christchurch, New Zealand: lead and cadmium content of dust and soil, and plant samples. *New Zealand Journal of Science* 23, 293~310.
62. Fergusson, J.E., Kim, N.G., 1991. Trace elements in street and house dusts: sources and speciation. *The Science of the Total Environment* 100, 125~150.
63. Fergusson, J.E., Ryan, D.E., 1984. The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size. *Sci. Total Environ.* 34, 101~116.
64. Glikson, M., Rutherford, S., Simpson, R.W. et al. 1995. Microscopic and submicron components of atmospheric particulate matter during high asthma periods in Brisbane, Queensland, Australia. *Atmospheric Environment* 29, 549~562.
65. Gibson, M.J., Farmer, J.G., 1984. Chemical portioning of trace metal contaminants in urban

- street dirt. *The Science of the Total Environment* 33, 49-57.
66. Gulson BL, Davis JJ, Bawden-Smith J., 1995. Paint as a source of recontamination of houses in urban environments and its role in maintaining elevated blood leads in children. *Sci. Total Environ.* 164, 221~235.
 67. Hamilton, R.S., Revitt, D.M., Warren, R.S., 1984. Levels and physico-chemical associations of Cd, Cu, Pb and Zn in road sediments. *The Science of the Total Environment* 33, 59~74.
 68. Harrison, R.M., 1979. Toxic metals in street and household dusts. *Sci. Total Environ.* 11, 89~97.
 69. Harrison, R.M., Laxen, D.P.H., Wilson, S.L., 1981. Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. *Environmental Science & Technology* 15(11), 1378~1383.
 70. Harrison, R.M., Johnson W, Ralph J. Wisen S. 1985. The budget of Pb, Cu and Cd for a major highway. *The Science of the Total Environment* 46, 137~145.
 71. Hildemann, L.M., Markowski, G.R., Cass, G.R., 1991. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology* 25, 744~759.
 72. Hopke P.K., 1980. Multielemental characterization of urban roadway dust. *Envir. Sci. Technol.* 14, 164~172.
 73. Jiries A.G., Hussein H.H., Halash Z. 2001. The quality of water and sediments of street runoff in Amman, Jordan. *Hydrological Processes* 15, 815~824.
 74. Kim J-Y, Myung J-H, Ahn J.S., Chon H-T, 1998. Heavy metal speciation in dusts and stream sediments in the Taejon area, Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 409~419.
 75. Kim N, Fergusson J., 1993. Concentrations and sources of cadmium, copper, lead and zinc in house dust in Christchurch, New Zealand. *Sci. Total Environ* 138, 1~21.
 76. Lars O. Hedin 等著, 顾频译. 大气粉尘和酸雨. 世界科学, 1997, 5: 27~29.
 77. Latimer, J.S., Hoffman, E.J., Hoffman, G., Fasching, J.L., Quinn, J.G., 1990. Sources of petroleum hydrocarbons in urban runoff. *Water, Air and Soil Pollution.* 52, 1-21.
 78. Leharne, S., Charlesworth, D., Chowdhry, B., 1992. A survey of metal levels in street dusts in an inner London neighbourhood. *Environment International.* 18, 263~270.
 79. Li X., Poon C., Liu P.S., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.* 16, 79~90.
 80. Lisiewicz M., Heimbürger R., Golimowski J., 2000. Granulometry and the content of toxic and potentially toxic elements in vacuum-cleaner collected, indoor dusts of city of Warsaw. *Sci. Total Environ.* 263, 69~78.
 81. Madany IM, Akhter MS, Al Jowder A., 1994. The correlations between heavy metals in residential indoor dust and outdoor street dust in Bahrain. *Environ Intern* 20(4), 483~492.
 82. Maltby L., Boxall A.B.A., Forrow D.M., Calow P., Betton C.L., 1995. The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 2 Identifying major toxicants. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 14(6), 1093-1101.
 83. Nicholson K.W., 1988. A review of particle resuspension. *Atmos. Environ.* 22, 2639~3651.
 84. Müller G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal,* 2(3):108~118.
 85. Naim Sezgin, H. Kurtulus Ozcan, Goksel Demir et al., 2003. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. *Environment International,* 29: 979~

- 985.
86. Pitt, R., Field, R., Lalor, M., Brown, M., 1995. Urban storm water toxic pollutants: assessment, sources, and treatability. *Water Environment Research*. 67(3), 260~275.
 87. Rasmussen P.E., Subramanian K.S., Jessiman, B.J., 2001. A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *Sci. Total Environ*. 267, 125~140.
 88. Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1993. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892~1904.
 89. Sadiq, M., Alam, I., El-Mubarek, A., Al-Mohdhar, H.M., 1989. Preliminary evaluations of metal pollution from wear of auto tires. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 42, 743~748.
 90. Sehmel, G.A., 1980, Particle resuspension: a review. *Environ. Int.* 4, 107~127.
 91. Serrano-Belles, C., Leharne, S., 1997. Assessing the potential for lead release from road dusts and soils. *Environmental Geochemistry and Health*. 19, 89~100.
 92. Stone, M., Marsalek, J., 1996. Trace metal composition and speciation in street sediments: Saultste. Marie, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution* 87, 149~169.
 93. Sutherland R.A., Tolosa C.A., 2000. Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environmental pollution*. 110, 483~495.
 94. Sutherland R.A., Tack F.M.G., Ziegler A.D., Busen J.O., 2004. Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry* 19, 947~955.
 95. Tessier A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844~850.
 96. Thornton I., Davies, D.J.A., Watt, J.M., and Quinn, M.J., 1990. Lead exposure in young children from dust and soil in the United Kingdom. *Environ. Health Perspect.* 89, 55~60.
 97. Vito Ilacqua, Natalie C.J. Freeman, Jerald Fagliano, et al., 2003. The historic record of air pollution as defined by attic dust. *Atmospheric Environment* 37, 2379~2389.
 98. Wang W.H., Wong M.H., Leharne S., Fisher B., 1998. Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dusts collected from Hong Kong and London. *Environmental Geochemistry and Health* 20, 198~198.
 99. Wolfgang, F.R., Lynn, M.H., Monica, A.M., Glen, R.C., and Bernd, R.T.S., 1993. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1829~1904.
 100. Xie S., Dearing, J.A., Bloemendal J., 2000. The organic of content of street dust in Liverpool, UK, and its association with dust magnetic properties. *Atmos. Environ.* 34, 269-275.
 101. Xie S., Dearing J.A., Boyle J.F., Bloemendal J., Morse, A.P., 2001. Association between magnetic properties and element concentrations of Liverpool street dust and its implications. *J. Appl. Geophys.* 48, 83~92.
 102. Yeung Z.L.L., Kwok R.C.W., Yu K.N., 2003. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Appl. Radiat. Isot.* 58, 339~346.

致 谢

光阴荏苒，我在美丽的华师大校园又度过了三年美好而又难忘的时光。这三年里，有许多值得我回忆和珍藏的往事，更有许多给予我关心和帮助的老师、同学和朋友值得我铭记在心。

三年的研究生学习中，我的导师许世远教授和陈振楼教授给予了大量悉心的指导，并为我们创造和提供了良好的实验条件和学习环境。本论文从最初的资料查阅、选题、野外调查和采样、实验分析到最终的撰写，倾注了他们无数的心血和智慧，而两位老师渊博的知识、严谨的治学态度、敏锐的学术思想、强烈的事业心和责任感也给我留下了深刻的印象，为我今后的人生道路树立了榜样和楷模。在此，我要真诚的感谢他们三年来在学习和生活上给予我的关怀和帮助。

同时，在学习和科研工作中，还得到了周乃晟教授、刘敏教授和郑祥民教授给予我的指导和帮助；在学习和生活上，辅导员范安康老师给予了诸多的关心和帮助；在实验分析工作中，沈铭能老师给予了许多的方便和热心的帮助。在此一并向他们表示我诚挚的谢意！

感谢三年来在教研室一起共同学习工作的各位同学给予我的关心和帮助。在野外采样和实验分析过程中，得到了毕春娟、刘杰、王东启、王军、姚春霞、李利娜、王初、邓焕广、刘伟、杨红霞、陈华、侯晶、聂智凌、史贵涛、王利、李海雯等同学的协助；在由周乃晟教授主持的城市自然地理学术沙龙上，与各位师兄师姐、师弟师妹共同探讨和学习，让我受益匪浅；在科研工作和论文写作中，他们给予了我很多的帮助、启迪和指点。

还要感谢我的室友姜馨、戴小燕、张竞、王和意、马燕、雷爱华、李萍、刘桂菊，感谢她们在学习和生活上给予我的关怀和帮助，让我感受到大家庭的温暖。

此外，我尤其要感谢的是我的家人和亲友，感谢他们这些年来对我的关爱和支持，没有他们，就没有我的今天。感谢我的男朋友邓焕广在实验分析和论文写作中给予我的帮助和鼓励，在生活上给予我的无微不至的关怀，感谢他对我包容和理解。

最后，再次向所有关心和帮助我的老师、同学和朋友献上我最诚挚的谢意！

张 菊

2005年4月