

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018110301

伊丹, 王艳, 刘汝海, 等. 青岛市冬季降尘中重金属的形态分析及其环境风险评估[J]. 环境化学, 2019, 38(9): 1990-1997.

YI Dan, WANG Yan, LIU Ruhai, et al. Speciation analysis and environmental risk assessment of heavy metals in dustfall of Qingdao in winter[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(9): 1990-1997.

青岛市冬季降尘中重金属的形态分析及其环境风险评估*

伊 丹^{1, 2} 王 艳^{1, 2} 刘汝海^{1, 2**} 徐红霞^{1, 2} 张燕燕^{1, 2}

(1. 中国海洋大学海洋环境生态教育部重点实验室, 青岛, 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100)

摘 要 在2017年冬季采集青岛市交通区、居民区、高教区和工业区等功能区的降尘样品, 研究了金属元素(Al、Fe、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn)的赋存形态和环境风险. 结果表明, Cd、Cr、Cu、Pb、Zn的平均含量为0.5、56.4、231.2、143.5、394.1 mg·kg⁻¹, 均超出了青岛土壤背景值, Cu的含量是背景值的12.8倍. Cd的可交换态(24.5%)和碳酸盐结合态(19%)所占比例较高, Pb、Zn的铁锰氧化态含量高, 分别为23.7%、44.6%; Cu以有机态(70.2%)为主, Al、Fe、Cr、Pb金属主要赋存于残渣态中(46%—83%). 功能区中的Cd、Pb、Zn的交换态和碳酸盐结合态以交通区和居民区比重较大, 且与总量呈极显著相关($P < 0.01$); Cu、Cr的可交换态在居民区和交通区含量较高, 两种金属的碳酸盐结合态分别在工业区和高教区含量较高, Cu的可交换态与总量呈正相关($P < 0.05$). 风险评价编码法(RAC)表明降尘对环境构成的风险排序为Cd>Zn>Pb>Cu>Cr, Cd在各功能区处于高风险, Pb和Zn属于中等风险, Cr属于低风险. Cu在工业区处于中等风险, 在其他3个功能区处于低风险.

关键词 大气降尘, 重金属, 形态, 风险评价, 青岛市, 冬季.

Speciation analysis and environmental risk assessment of heavy metals in dustfall of Qingdao in winter

YI Dan^{1, 2} WANG Yan^{1, 2} LIU Ruhai^{1, 2**} XU Hongxia^{1, 2} ZHANG Yanyan^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract: In the winter of 2017, dust samples were collected from traffic district, residential district, educational district and industrial district in Qingdao, and the speciation and environmental risks of metal elements (Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) were analyzed. The results showed that the mean contents of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn were 0.5, 56.4, 231.2, 143.5, 394.1 mg·kg⁻¹, respectively, which all exceeded the soil background value of Qingdao. The content of Cu was 12.8 times of the background value. The exchangeable (24.5%) and the carbonate-bound (19%) of Cd accounted for a high proportion, the proportions of Pb and Zn in Fe-Mn states were high, which accounted for 23.7%, 44.6%, respectively. The proportion of organic state Cu was high (70.2%), and the residual state was the primary fraction of Al, Fe, Cr and Pb, with a range from 46% to 83%. The proportions of Pb, Cd and Zn in exchangeable state and carbonate-bound state were higher in the traffic area and residential area, and they were correlated with the total contents ($P < 0.01$). The

2018年11月3日收稿(Received: November 3, 2018).

* 国家自然科学基金(41506128)和山东省自然科学基金(ZR2018MD004)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41506128) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2018MD004).

** 通讯联系人, Tel: 13853274665, E-mail: ruhail@ouc.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13853274665, E-mail: ruhail@ouc.edu.cn

exchangeable states of Cu and Cr were high in residential area and traffic area, and the carbonate-bound states of the two metals were higher in industrial area and educational area, respectively. The exchangeable state of Cu was positively correlated with the total amount ($P < 0.05$). The risk assessment coding method (RAC) indicated that the risk of environmental impact of dustfall decreased in the order of $Cd > Zn > Pb > Cu > Cr$. Cd had a high risk, Pb and Zn were medium risk, and Cr was low risk in each functional area. Cu was medium risk in industrial area, and low risk in other three functional areas.

Keywords: dustfall, heavy metals, speciation, risk assessment, Qingdao, winter.

大气降尘是一种特殊类型的介质,含有有毒的有机和无机污染物^[1-2].重金属是地壳的天然成分,风化后可以长时间保留在土壤、植物、灰尘中^[3-5],附着在降尘中的重金属也会来自采矿活动、铸造厂、冶炼厂等各种工业点源和扩散源,以及燃烧副产品、车辆排放等人类活动^[6-7].土壤和街道灰尘中的重金属通常不会被微生物分解,可通过食物链富集,使人诱发一些疾病,如影响神经、肾脏、心血管和生殖系统^[8-11],Pb 会影响到儿童生长发育,导致儿童血铅超标^[12].总体来看在城市降尘的研究中多采用重金属总量进行分析^[13-17],王世豪、田春晖等^[13-14]发现 Zn、Pb 两种金属在工业区含量较高;张春荣^[15]等对青岛市的研究结果表明,市南市北崂山区大气降尘重金属含量高于李沧、城阳、黄岛区;对安庆、泉州降尘的研究中发现 Cd 的富集程度和潜在危害程度较高^[16-17];而对不同功能区的重金属形态分布和风险评价较少,总量分析虽在一定程度能上反映某地区大气降尘重金属的污染程度,但重金属在降尘中以多种化学形态存在,重金属的生物有效性、流动性、毒性基本上取决于重金属和样品固相之间不同的化学形态,因此形态分析对重金属的环境地球化学行为有重要作用^[18].

冬季是北方城市颗粒污染较重的季节,降水较少,保存在环境的时间较长,增大了与人接触的时间,因此对冬季降尘重金属的形态分析和风险评价更加重要,为此研究了青岛市不同功能区降尘中 Al、Fe、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 形态分布,通过区域特点之间的比较进行基于形态的环境风险评价.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 采样点布设

2017 年 3 月采暖期间,按照区域生态地球化学评价技术要求在青岛市主城区采集了 4 个功能区的 33 个大气降尘样品(图 1),采样高度为 1.5—2.0 m.青岛市工业区主要分布在李沧、市北的北部和西部,居民区、高教区选取尽量避开烟囱、工业污染、交通道路等一些点、线污染源并考虑风向、地形等因素,在中低层(1—2 层)建筑物的木质门窗、塑料物件、玻璃、建筑物表面采集,记录各采样点附近的土地利用和交通状况等环境特征.每个采样点附近由 3—5 处样品混合而成,将采集样品自然风干,去除杂物后研磨,过 80 目尼龙筛,密封冷藏保存.

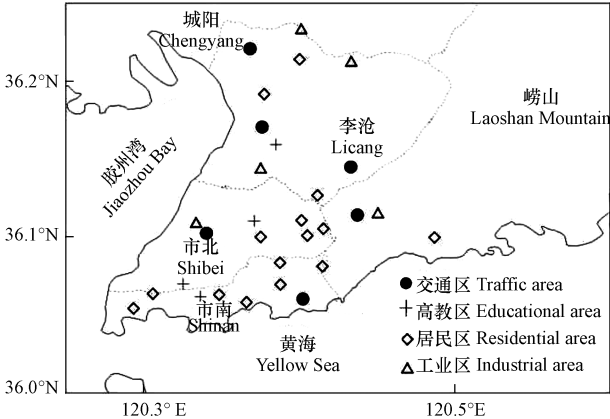


图 1 样品采样点布设

Fig.1 Location of the study area and sampling sites

1.2 样品处理及分析

金属总量的分析用电热板湿法消解,即称 0.200 g 样品采用 HNO₃ + HF + HClO₄ 进行消解.称取 1.000 g 样品,利用 MgCl₂(pH=7.0)、NaAc(pH=5.0)、NH₂OH·HCl、HNO₃+H₂O₂+NH₄OAc(pH=2.0)和 HNO₃+HF+HClO₄连续提取 Al、Fe、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 等 7 种金属的 5 种形态:离子交换态(b1)、碳酸盐结合态(b2)、铁锰氧化物结合态(b3)、有机结合态(b4)和残渣态(b5)^[19-20].采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对各样品中金属 Al、Fe、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 的 5 种形态含量以及总量进行测定.分析过程中,测定空白和近海沉积物标准样品进行质量控制.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 降尘中重金属元素含量及其特征

降尘中的总重金属的含量可以反映研究区受污染的程度.青岛市大气降尘中 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 的平均含量为 0.5、56.4、231.2、143.5、394.1 mg·kg⁻¹,为土壤背景值^[21]的 2.6、1.8、12.8、4.6、5.7 倍,说明重金属含量在城区降尘的积累明显,该区域受到了一定的污染.

国内外城市和青岛不同功能区大气降尘金属含量统计结果见表 1,不同研究区域的重金属来源和含量存在差异,主要与不同的物理环境、气象条件、经济活动、工业化和城市化的阶段以及当地的土壤背景值有关.Al、Fe 的含量低于青岛市土壤背景值,说明主要来自于土壤(自然来源),其它来源颗粒物中 Al、Fe 的含量较低.青岛 Cr、Cd 的含量均比国内参比城市低,而 Cu 的含量比南京、泉州、兰州以及杭州高,这可能来自机械、电气、电子加工、石化等企业在工业生产过程中排放含 Cu 废气^[22].Pb 的含量要比南京、兰州高,但低于泉州和杭州,这可能与泉州和杭州^[17,23]城市工业废气及粉尘的排放、化石燃料的燃烧有关.Zn 含量较兰州高,低于国内其他城市.对比国内外城市大气降尘中金属 Cr 的含量,国内 Cr 含量较高,远远超过土壤污染风险筛选值和管制值(GB36600—2018),Cr 来自冬季燃煤、金属的电镀、合金的生产、制动部件的磨损等.

表 1 国内外城市和青岛不同功能区大气降尘金属含量统计(mg·kg⁻¹)

Table 1 Statistics on atmospheric dust of metal content in different functional areas of cities at home and abroad(mg·kg⁻¹)

地点 Locations	Al/%	Fe/%	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	文献
Avilés	—	4.2	22.3	41.6	183	514	4829	[24]
Luanda	4.8	1.2	1.1	26	42	351	317	[25]
Kayseri (Turkey)	—	—	0.9—14.6	17.2—81.2	11.8—144	27.9—312	32.6—733	[5]
株洲市	—	—	130.7	—	394.7	3194.7	4287.8	[13]
南京市	—	2.5	1.5	59.0	188.4	126.8	672	[14]
泉州市	—	—	4.4	125.4	122.7	256.4	975	[17]
杭州市	0.9	2.1	15.6	—	223.6	363.7	1 820.4	[23]
兰州市	—	—	4.3	88.7	82.2	130.3	369.2	[26]
青岛	2.4	1.7	0.5	56.4	231.2	143.5	394.1	本研究
交通区	2.1	1.4	0.6	44.7	134.8	119	393.4	本研究
居民区	2.4	1.7	0.6	55.6	228.4	175.7	420.1	本研究
高教区	3.1	1.9	0.4	100.6	523.2	129.1	375.6	本研究
工业区	2.2	2.0	0.4	54.9	254.8	124.6	428.2	本研究
土壤背景值	6.6	2.7	0.2	31	18	31	69	[21]

居民区的 Cd、Cu、Pb、Zn 的含量比较高,主要是市南西部的老城区偏高,老城区居民区会有燃煤缺乏处理、无组织排放等情况,以及过去人类长期活动累积的金属有关;高教区 Cu、Cr 含量较高,Cu 的含量约是背景值的 29 倍,并未超过土壤污染风险筛选值(GB36600—2018),与机械设备、车辆的磨损有关,而且高教区分布在市南西部的老城区,可能与一些老建筑物的装饰风化剥蚀有关;工业区的 Zn 含量较高,与化石燃烧、石油化工、橡胶塑料等工业污染有关;交通区 Cd 的含量较高,来自汽车轮胎、器件的

磨损,Pb 的含量工业区和高教区与交通区差别不大.

2.2 降尘中重金属形态分布

仅分析重金属元素总量不能准确的提供降尘重金属毒性信息^[27].重金属会与周围环境中的有机物、微生物等发生络合、吸附和矿化作用,从而导致重金属元素以不同的赋存形式存在于环境中^[28].青岛市降尘中 Al、Fe、Pb、Cr 主要为残渣态(图 2),残渣态 Al、Fe 分别占总量的 82.5%、81.4%.Cr 残渣态占 69.3%,这主要因为 Cr 元素大部分存在于一些铝硅酸盐中,不易被浸提出来^[29],Pb 的残渣态占 46.25%.Al、Fe、Cr 的可交换态和碳酸盐结合态含量较低,普遍小于总量的 3%.Pb、Cr 的 Fe-Mn 氧化态均显著高于其他 3 种形态.pH 值和氧化还原条件的变化对重金属的 Fe-Mn 氧化物态有重要影响,降尘所处环境处于氧化条件,Pb 阳离子会与铁锰氧化物形成稳定的螯络合物在该环境中不易释放^[30],因此铁锰氧化态的危害较小.

Cd 的前两个形态所占比例 24.5%和 19%,Zn 的前两个形态所占比例为 10%和 16.7%,对比发现,Cd、Zn 的可交换态和碳酸盐结合态的比例明显高于其他金属,说明相比其他金属更容易迁移转化,具有较大的生物可利用性,需严格控制.Cd 在可交换态中所占的比例最大(24.5%),Zn 主要以铁锰氧化态存在(占 44.6%).

Cu 主要以有机结合态存在(占 70.2%),这与梅凡民等^[31]对西安公园的研究一致.由于青岛市 Cu 含量较高,再加上 Cu 的可交换态和碳酸盐结合态比例较高,易于释放到环境中,其对生态安全的威胁较大.

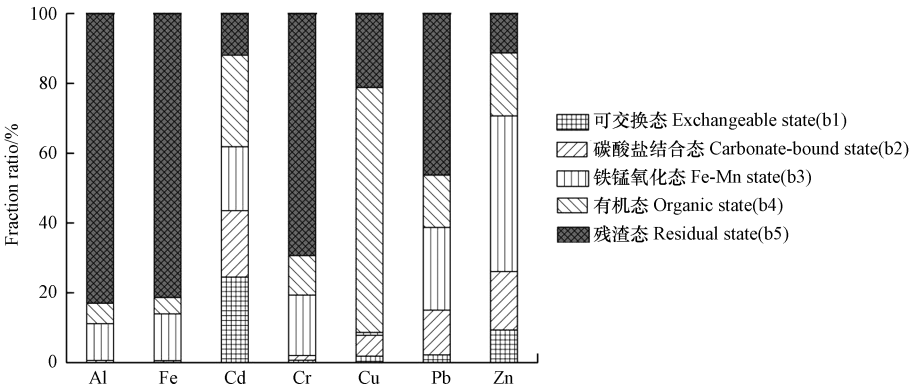


图 2 大气降尘金属形态分布

Fig.2 The chemical fractionation distributions of metals in atmospheric dust

重金属总量与各形态相关系数的大小能反映重金属负荷水平对其形态的影响^[32].表 2 中,Cd、Zn 除了残渣态均与总量呈现显著相关性($P<0.01$),Pb 的总量与五个形态呈极显著相关($P<0.01$),Cu 的金属总量与有机结合态和残渣态呈极显著正相关($P<0.01$),与可交换态和铁锰氧化态呈显著相关($P<0.05$).Al 的总量与可交换态呈显著负相关($P<0.05$),与残渣态呈极显著相关($P<0.01$).Cr、Fe 的总量只与残渣态呈极显著性相关($P<0.01$),这说明在各个点位中尽管会有不同的来源,最终会引起残渣态变化,这两种金属都趋向于以稳定的残渣态形式存在,Fe 的总量与有机结合态呈显著相关($P<0.05$).

表 2 金属元素总量与形态之间的相关关系

Table 2 Relationship between the total concentration of metals and different fractions

	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
b1	-0.434 *	-0.294	0.956 **	0.050	0.403 *	0.572 **	0.458 **
b2	-0.318	-0.226	0.968 **	-0.043	0.273	0.771 **	0.741 **
b3	-0.237	0.233	0.956 **	-0.125	0.426 *	0.957 **	0.794 **
b4	0.051	0.421 *	0.726 **	0.019	0.929 **	0.869 **	0.676 **
b5	0.984 **	0.991 **	0.363 *	0.987 **	0.645 **	0.620 **	0.413 *

*** 0.01 水平上显著相关 ** Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed) ; * 0.05 水平上显著相关 * Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed).

2.3 不同功能区降尘中重金属的形态及其环境风险

不同地点人类活动不同,会导致各点位重金属来源差异,因此变异系数越大,说明受人类活动影响和来源差异越大^[9].一般认为,变异系数 $CV \leq 10\%$ 为弱变异性, $10\% < CV < 100\%$ 为中等变异性, $CV \geq 100\%$ 为强变异性^[33].Cu、Cr 的交换态在居民区和交通区含量较高,而这两种金属的碳酸盐结合态分别在工业区和高教区含量较高,Cu、Cr 在 4 个区的变异系数基本都属于中等变异;Pb、Cd、Zn 的交换态和碳酸盐结合态的含量均在居民区和交通区最高,高值点位主要集中在市南区老城区部分,而含铅、锌、镉的装饰材料、电池和管材等是 Pb、Cd、Zn 污染的主要来源.Cd 的可交换态和碳酸盐结合态大小都为居民区>交通区>高教区>工业区,其中居民区和工业区的变异系数均大于 80%.Zn 可交换态在居民区较高,碳酸盐结合态在交通区和高教区较高,Zn 的两个形态在 4 个功能区的相对偏差较大(图 3),说明样本浓度差异性较大.

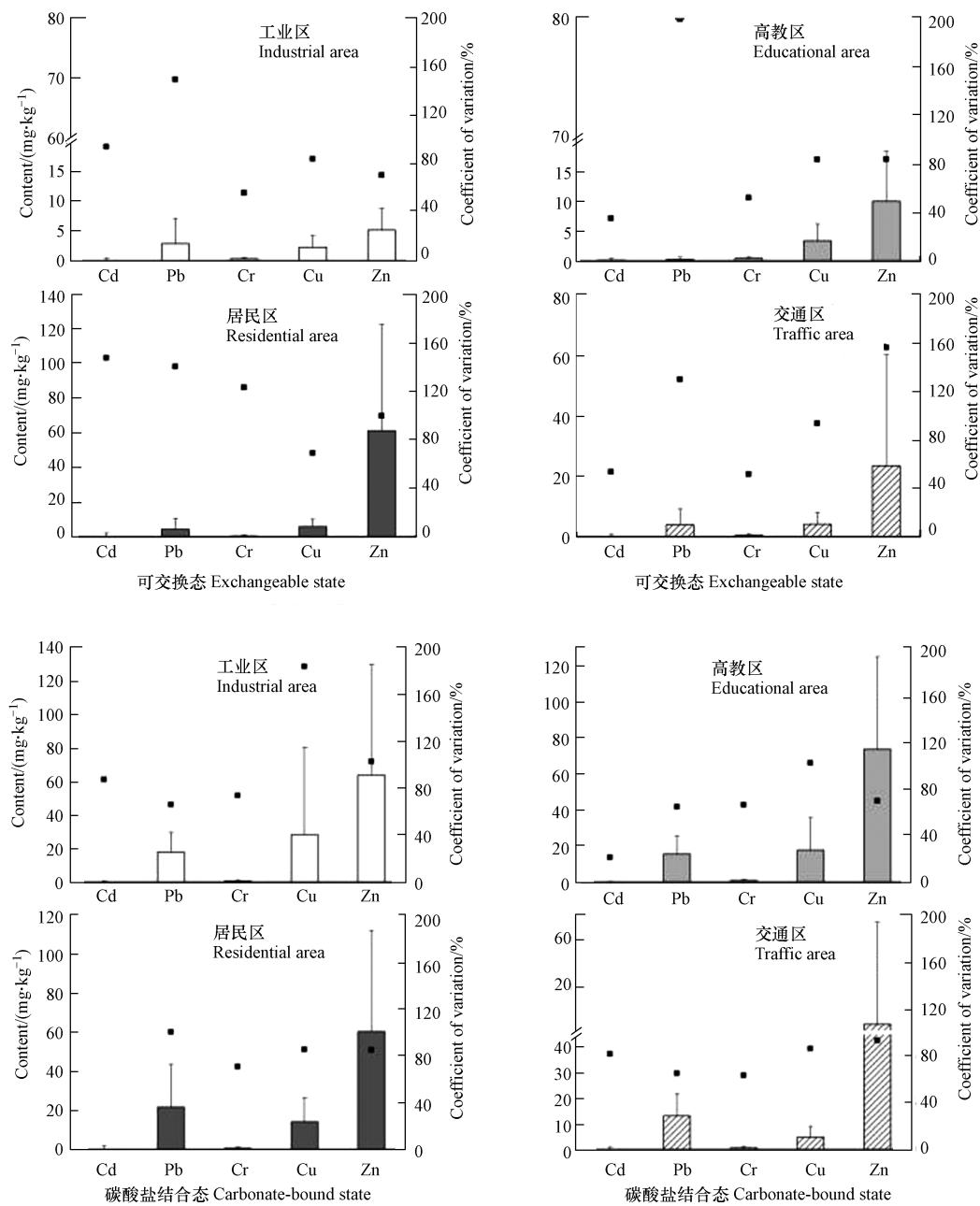


图 3 不同功能区重金属元素形态含量数据统计

Fig.3 Statistics on the fractionation content of heavy metals in different functional areas

Pb 的前两个形态在居民区和交通区含量比较高,Pb 的可交换态大小依次为居民区>交通区>工业区>高教区,同时四个区的变异系数均大于 130%,说明样本含量数据空间分布离散性比较大,受人为活动影响较强,同时对人类危害较大,需加以控制;Pb 的碳酸盐结合态为居民区>工业区>高教区>交通区. Pb 的生物有效性在居民区显著突出,城市降尘中较强的 Pb 污染可能是儿童血铅超标的主要原因^[34],会对特定人群(如儿童)产生较大的危害,一些研究发现当血铅含量达到 15 mg·kg⁻¹以上时,就可得到积累;Mielke 等^[34]提出了对应城市临界血铅浓度的土壤 Pb 总量为 80 mg·kg⁻¹,在本研究采集的样品中有 96%的居民区 Pb 的含量远远高于 80 mg·kg⁻¹,有些地方甚至达到 660 mg·kg⁻¹,城市降尘对儿童健康的风险影响较大,国内在株洲、南京等地的研究也发现降尘中 Pb 的含量也都远高于 80 mg·kg⁻¹,因此,我国城市降尘铅污染可能已经带来儿童健康问题,需予以关注.在本研究中工业区的含量相对较低,这是因为采样集中在主城区,主城区西部的老工业区逐步搬离改造,工业区的采样主要集中在厂区外,其含量相对较小.

重金属的可交换态和碳酸盐结合态可在胃酸作用下释放,常用于评价重金属活性风险^[35].风险评估编码法(risk assessment code,RAC)是根据可交换态和碳酸盐结合态之和占总量的质量分数来评价重金属的生物有效性,从而评价对环境构成的风险,风险等级标准如表 3 所示.

表 3 风险评价编码法的等级标准
Table 3 Level criteria for risk assessment code

风险等级 Risk	无风险 No risk	低风险 Low risk	中等风险 Medium risk	高风险 High risk	极高风险 Very high risk
$[(b1+b2)/T]\%$	<1	1—10	11—30	31—50	>50

图 4 为青岛大气降尘 4 个功能区重金属的可交换态+碳酸盐结合态占总量的比例,总体上讲,依据风险评估编码法等级划分,降尘对环境构成的风险排序为 Cd>Zn>Pb>Cu>Cr.4 个功能区 Cd 元素的有效态含量最高,根据风险评价编码法,存在高风险的可能性;Pb 和 Zn 的含量基本处在 11—30 之间,属于中等风险;Cu 在工业区属于中等风险,而在交通区、居民区和高教区的值在 1—10 之间,处于低风险;Cr 在 4 个区风险水平较低.

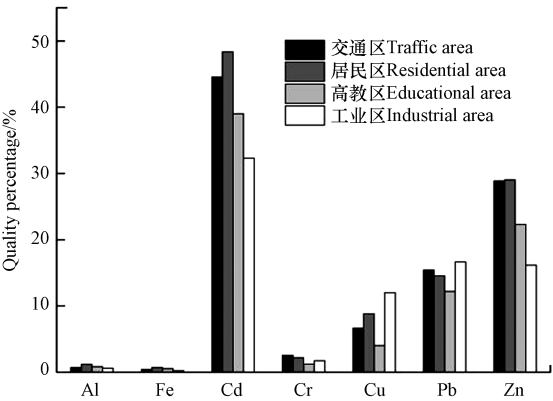


图 4 青岛大气降尘不同功能区可提取态质量分数对比
Fig.4 Comparison of extractable mass fractions of heavy metals in different functional areas of dustfall in Qingdao

3 结论(Conclusion)

青岛市大气降尘中 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 的平均含量超过了土壤背景值,Cu 含量严重超过土壤背景值,降尘中 Cu、Cr 在高教区含量较高,Cd、Pb 两种金属在居民区的含量要比其他 3 个区高,Zn 在工业区和居民区含量相对较高;Al、Fe、Cr、Pb 主要以残渣态为主(46%—83%),Pb、Cr 两种金属的 Fe-Mn 氧化态均显著高于其他 3 种形态.Cd、Zn 的可交换态和碳酸结合态含量较高(10%—24.5%),比例明显高于

其他金属,Cd 在可交换态中所占的比例最大(24.5%),Zn 主要以铁锰氧化态存在(占 44.6%),Cu 以有机态为主(70.2%);Cu、Cr 的交换态在居民区和交通区含量较高,而这两种金属的碳酸盐结合态分别在工业区和高教区含量较高;Pb、Cd、Zn 前两个形态均在居民区和交通区含量最高,降尘中较强的 Pb 污染可能引起较大的环境风险;依据风险评估编码法评价的风险排序为 $Cd > Zn > Pb > Cu > Cr$ 。4 个功能区的 Cd 存在高风险的可能性,Pb 和 Zn 属于中等风险,Cr 属于低风险,Cu 在工业区处于中等风险,在其他 3 个功能区处于低风险。总体来说,要重视 Pb、Cd 和 Cu 对环境的影响。

参考文献 (References)

- [1] YUAN G L, SUN T H, HAN P, et al. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: typical urban renewal area in Beijing, China[J]. *Journal of Geochemical Explor*, 2014, 136 (1): 40-47.
- [2] SHI S X, DONG L, LI L L, et al. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in road dust from Suzhou, Wuxi and Nantong[J]. *Europe PMC*, 2013, 34 (10): 4024-4030.
- [3] ACOSTA J A, FAZ Á, KALBITZ K, et al. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(11): 3087-3096.
- [4] OLIVA S R, ESPINOSA A J. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources[J]. *Microchem J*, 2007, 86 (1): 131-139.
- [5] TOKLIOGLU Ş, KARTAL Ş. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey)[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16): 2797-2805.
- [6] BURT R, HEMANDEZ L, SHAW R, et al. Trace element concentration and speciation in selected urban soils in New York City[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 186 (1): 195-215.
- [7] CHRISTOFORIDIS A, STAMATIS N. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece[J]. *Geoderma*, 2009, 151 (3): 257-263.
- [8] WANG G, OLDFIELD F, XIA D, et al. Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: A case study from the city of Lanzhou, China[J]. *Atmospheric environment*, 2012, 46: 289-298.
- [9] HUANG S S, TU J, LIU H Y, et al. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43 (36): 5781-5790.
- [10] LI H M, QIAN X, HU W, et al. Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 456-457(7): 212-221.
- [11] LIANG J, LIU J, YUAN X, et al. A method for heavy metal exposure risk assessment to migratory herbivorous birds and identification of priority pollutants/areas in wetlands[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(12): 11806-11813.
- [12] 路凤, 赵峰, 蔡嘉旂, 等. 重金属暴露与心血管疾病关系的流行病学研究进展[J]. *中华流行病学杂志*, 2018, 39 (1): 102-106.
LU F, ZHAO F, CAI J Y, et al. Progress in research of relationship between heavy metal exposure and cardiovascular disease[J]. *Chinese journal of Epidemiology*, 2018, 39(1): 102-106(in Chinese).
- [13] 王世豪, 张凯, 柴发合, 等. 株洲市大气降尘中元素特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2017, 38 (8): 3130-3138.
WANG S H, ZHANG K, CHAI F H, et al. Characteristics and sources of elements in atmospheric dust fall in Zhuzhou City, Central China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(8): 3130-3138(in Chinese).
- [14] 田春晖, 杨若杼, 古丽扎尔·依力哈木, 等. 南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价[J]. *环境科学*, 2018, 39 (7): 3118-3125.
TIAN C H, YANG R Z, GULIZHAER Y L H M, et al. Pollution levels and risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2018, 39 (7): 3118-3125(in Chinese).
- [15] 张春荣, 吴正龙, 姚春卉, 等. 青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2736-2741.
ZHANG C R, WU Z L, YAO C H, et al. Health risk assessment of heavy metals in atmospheric dust of Qingdao City[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2736-2741(in Chinese).
- [16] 方文稳, 张丽, 叶生霞, 等. 安庆市降尘重金属的污染评价与健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2015, 35 (12): 3795-3803.
FANG W W, ZHANG L, YE S X, et al. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Anqing[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35 (12): 3795-3803(in Chinese).
- [17] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, 37 (8): 2881-2888.
ZHANG Z W, HU G R, YU R L, et al. Characteristics and source apportionment of metals in the dustfall of Quanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 2881-2888(in Chinese).
- [18] ESPINOSA A J F, RODRIGUEZ M T, ROSA F J B D L, et al. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36 (5): 773-780.
- [19] TESSIA A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical*

- Chemistry, 1979, 51 (7): 844-851.
- [20] LI X, COLES B J, RAMSEY M H, et al. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES[J]. Chemical Geology, 1995, 124 (1-2): 109-123.
- [21] 姚德, 孙梅, 杨富贵, 等. 青岛城区土壤重金属环境地球化学研究[J]. 中国地质, 2008, 35 (3): 539-550.
YAO D, SUN M, YANG F G, et al. Environmental geochemistry of heavy metals in urban soils of Qingdao City[J]. Geology in China, 2008, 35 (3): 539-550(in Chinese).
- [22] 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 等. 鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析[J]. 环境科学, 2017, 38 (11): 4463-4468.
ZHAN C L, ZHANG J Q, ZHENG J R, et al. Characteristics and sources of elements of a PM₁₀ measurements from a typical industrial city in eastern Hubei Province[J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4463-4468(in Chinese).
- [23] 焦荔, 沈建东, 姚琳, 等. 杭州市大气降尘重金属污染特征及来源研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35 (1): 73-76.
JIAO L, SHEN J D, YAO L, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in atmospheric dustfall of Hangzhou[J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35 (1): 73-76(in Chinese).
- [24] ORDONEZ A, LOREDO J, MIGUEL E D, et al. Distribution of heavy metals in street dusts and soils of an industrial city in Northern Spain[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 44 (2): 160-170.
- [25] BAPTISTA L F, MIGUEL E D. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola. A tropical urban environment[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39 (25): 4501-4512.
- [26] 李萍, 薛粟尹, 王胜利, 等. 兰州市大气降尘重金属污染评价及健康风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 1021-1028.
LI P, XUE S Y, WANG S L, et al. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Lanzhou[J]. Environmental Science, 2014, 35(3): 1021-1028(in Chinese).
- [27] AKCAY H, OGUZ A, KARAPIRE C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. Water Research, 2003, 37 (4): 813-822.
- [28] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰, 等. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16 (5): 1551-1556.
LEI M, LIAO B H, QIN P F. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2007, 16 (5): 1551-1556(in Chinese).
- [29] 柏建坤, 李潮流, 康世昌, 等. 雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35 (9): 3346-3351.
BAI J K, LI C L, KANG S C, et al. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in the middle part of Yarlung Zangbo surface sediments[J]. Environmental Science, 2014, 35 (9): 3346-3351(in Chinese).
- [30] BANERJEE A D. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India[J]. Environment Pollution, 2003, 123 (1): 95-105.
- [31] 梅凡民, 徐朝友, 周亮. 西安市公园大气降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的化学形态特征及其生物有效性[J]. 环境化学, 2011, 30 (7): 1284-1290.
MEI F M, XU C Y, ZHOU L. Chemical species and bioavailability of Cu, Pb, Zn, Ni and Cd of dustfall from Xi'an parks in China[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(7): 1284-1290(in Chinese).
- [32] 臧飞, 王胜利, 南忠仁, 等. 工矿型绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险[J]. 环境科学, 2015, 36 (2): 497-506.
ZANG F, WANG S L, NAN Z R, et al. Speciation distribution and risk assessment of heavy metals in sediments in suburban outfall of industrial oasis region[J]. Environmental Science, 2015, 36(2): 497-506(in Chinese).
- [33] 刘硕, 吴泉源, 曹学江, 等. 龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37 (1): 270-279.
LIU S, WU Q Y, CAO X J, et al. Pollution assessment and spatial distribution characteristics of heavy metals in soils of coal mining area in Longkou City[J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 270-279(in Chinese).
- [34] MIELKE H W, GONZALES C R, SMITH M K, et al. The urban environment and children's health: Soils as an integrator of Lead, Zinc, and Cadmium in New Orleans, Louisiana, USA[J]. Environmental Research Section A, 1999, 80 (2): 117-119.
- [35] SINGH K P, MOHAN D, SINGH V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—tributary of the Ganges, India[J]. Journal of Hydrology, 2005, 312 (1): 14-27.