

文章编号: 1008- 2786- (2010) 3- 288- 06

四川省九寨沟景区道路灰尘及土壤重金属含量评价

许宇慧¹, 唐亚^{1*}, 张朝生², 王佳媛¹, 李冰¹

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065 2. 爱尔兰国立大学戈尔威地理与考古学院, 戈尔威)

摘 要: 为了研究以交通为主的旅游活动是否对九寨沟国家级重点风景名胜区(简称“景区”)造成重金属污染, 在景区内公路采集灰尘样 44个、表层土壤样 16个, 并在景区外的公路采集灰尘样 15个以进行对比。以 Innov-X Alpha Series 6500便携带手持式 X射线荧光(PXRF)测试仪测定样品中的 Zn、Pb、Cu、As含量, 以地质累积指数 Igeo评价污染程度, 并计算元素 Spearman相关系数以分析重金属来源。结果显示, 九寨沟景区内道路灰尘的重金属含量最高, Igeo污染级别达中度污染。景区内表土重金属含量最低, 基本处于背景值水平, 平均小于灰尘中含量的几倍, 道路灰尘是九寨沟环境质量的潜在威胁。通过对比元素相关性及其景区内外的灰尘重金属含量发现, 交通是道路灰尘的主要重金属影响源, 其中 Zn是表征交通影响的主要元素, 其次是 Cu和 Pb。

关键词: 交通; 元素相关性; 道路灰尘; 土壤; 锌; 污染

中图分类号: X820

文献标识码: A

人类活动造成了土壤和灰尘中重金属的富集^[1]。重金属来源包括固定源和流动源, 如交通、工厂、火电厂、矿物燃料燃烧、垃圾焚烧、建筑施工和污染土壤颗粒的再悬浮等^[2]。一定量的有毒重金属能使植物、动物及人体中毒甚至致死^[3-5]。目前, 国内外很多道路灰尘和土壤的重金属研究集中在城市地区^[1-5, 7-9], 鲜有针对旅游区域的研究。四川九寨沟国家级重点风景名胜区于 1984年正式对外开放旅游, 近十年来游客人数快速上升, 2007年的游客人数已增加到 252万人次。景区内无工业分布, 现在居民已经不从事农牧业生产活动, 汽车是游客在景区活动的主要交通工具。自 1999年开始, 景区不再允许游人自驾车进入, 景区内汽车只有观光车、管理部门用车及沟内居民私家车。观光车曾一度使用天然气为燃料, 但因动力不足等原因, 现仍使用燃油。

观光车是目前景区已知的最主要污染源, 在 50 km 的运距内转运大量游客, 交通流量较大, 这是九

寨沟景区与国内外景区最主要的不同之处。大量研究发现, 国内外城市公路灰尘及路旁土壤中重金属出现不同程度的累积, 公路两侧土壤受到交通重金属污染的影响, 而且这种污染会在相当一段时间内持续下去^[10]。因此, 有必要研究如此高强度的汽车交通对九寨沟景区的影响程度, 以及是否造成了景区重金属污染。本文将分析景区道路灰尘和表土的重金属含量, 评价其污染程度, 并与景区外道路灰尘相对比, 还将探讨重金属的来源及交通对环境的影响程度和方式。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

九寨沟是我国著名的风景名胜区, 位于四川省阿坝藏族羌族自治州九寨沟县境内, 为长江上游嘉陵江源头的一个支沟, 地处岷山脉尔纳峰北麓, 其地理坐标为 103°46'~ 104°4'E, 32°54'~ 33°19'N。

收稿日期(Received date): 2009- 11- 29; 改回日期(Accepted): 2010- 03- 07。

基金项目(Foundation item): 高等学校学科创新引智计划(编号 B08037)。[The project is financially supported by the 111 Project (No. B08037).]

作者简介(Biography): 许宇慧(1983-), 女(汉), 籍贯四川省, 硕士研究生, 专业方向为水土保持与荒漠化防治。[Xu Yuhui(1983-), Female (Han), graduate student for Master Degree, majors in soil and water conservation and desertification control] E-mail: XuYuhui@gnail.com

* 通讯作者(Corresponding author): tangy@scu.edu.cn

九寨沟具有冷凉干燥的季风气候特征, 年平均气温 7.8℃, 年平均降水量 675 mm, 降雨多集中在 5~10 月, 占全年降水总量的 75%。区内气候垂直差异大。景区主要旅游线树正沟、日则沟和则查洼沟由北向南呈“Y”字型展布, 景区公里顺沟修建, 总长约 50 km, 海拔 2 000~ 3 100 m。

1.2 采样与分析

2008-07, 在九寨沟景区内从沟口到原始森林和长海沿公路采集灰尘样 44 个, 在距离公路边缘约 50 m 处随机采集表层土壤 (0~10 cm) 样 16 个, 在景区外的公路采集灰尘样 15 个 (图 1)。采样工具

为不锈钢铲和聚乙烯刷子, 样品重量约 300~1 000 g 以聚乙烯自封袋保存, 在室内风干, 然后过 100 目尼龙筛, 以美国伊诺斯 (Innov-X System) 公司生产的 Innov-X Alpha Series 6500 便携带手持式 XRF 测试仪测定 Zn Pb Cu As 的含量。该仪器有一个微型 (重 1.6 kg) 能量色散谱仪, 荧光光谱以 Si(Li) 二极管检测器检测。测试仪以 HP 掌上电脑驱动, 测定的数据即时显现, 并可下载至其他电脑。分析以土壤成分分析标准物质 GSS-14 和重复样进行质量监控, 回收率为 86%~95%, 相对标准偏差 < 10%。

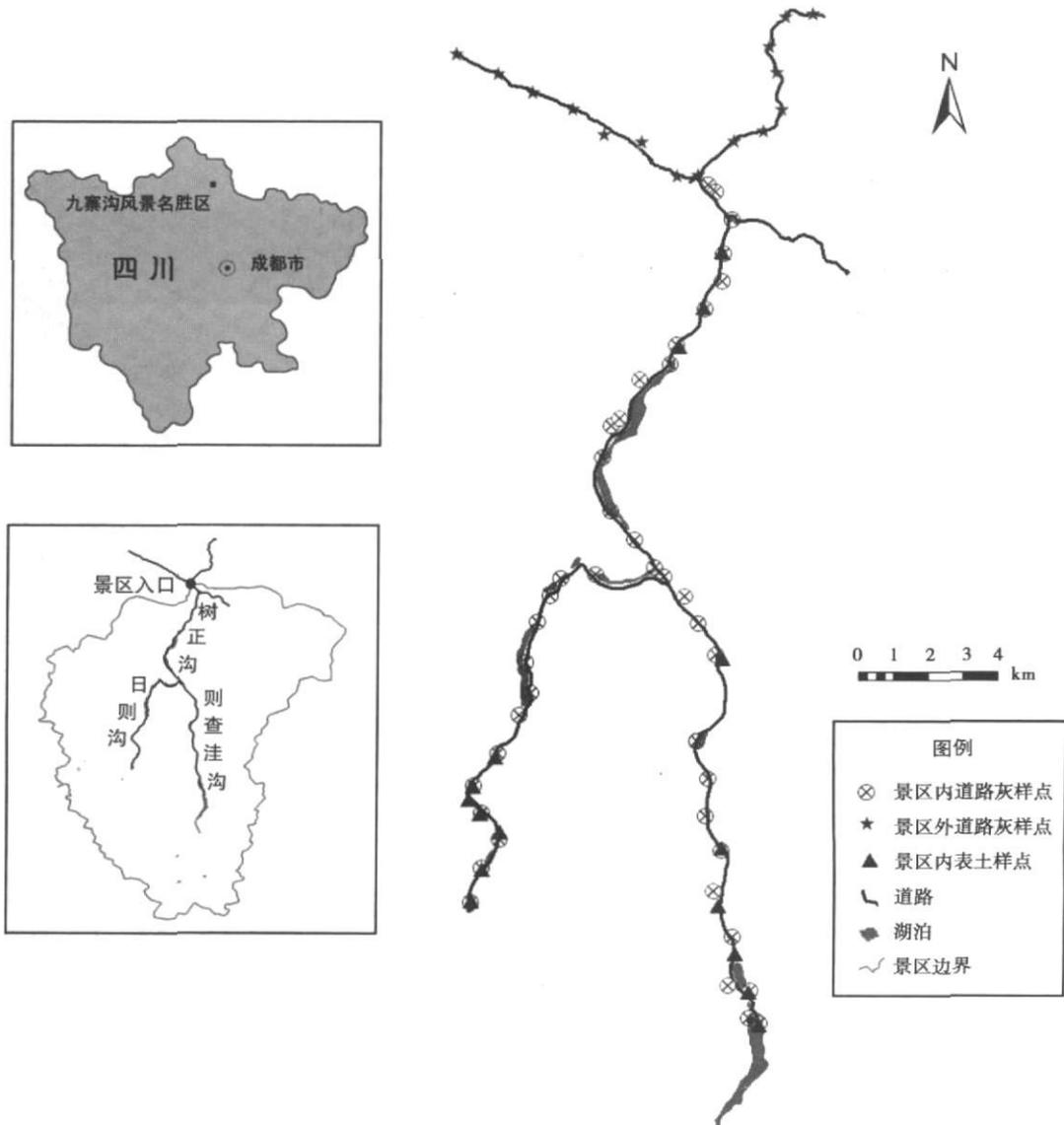


图 1 采样点位置示意图

Fig 1 Location of sampling sites

1.3 评价方法

用于评价土壤中重金属的富集或污染程度的计算方法有多种^[6-9,11]。本文采用地质累积指数 I_{geo} (Geoaccumulation Index)^[6,7], 该指数不仅可以反映重金属分布的自然变化特征, 而且可以判别人为活动对环境的影响, 是区分人为活动影响的重要参数^[7]。其表达式如下

$$I_{geo} = \lg \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

式中 C_n 表示元素 n 的浓度; B_n 表示元素 n 的背景浓度, 文中采用四川省土壤背景浓度; 1.5 为修正系数, 通常用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响。地质累积指数可分为几个级别: $I_{geo} < 0$ 污染级别为 0 级, 表示无污染; $0 < I_{geo} < 1$, 污染级别为 1 级, 表示无污染到中度污染; $1 < I_{geo} < 2$ 污染级别为 2 级, 表示中度污染; $2 < I_{geo} < 3$ 污染级别为 3 级, 表示中度污染到强污染; $3 < I_{geo} < 4$ 污染级别为 4 级, 表示强污染; $4 < I_{geo} < 5$ 污染级别为 5 级, 表示强污染到极强污染; $I_{geo} > 5$ 污染级别为 6 级, 表示极强污染^[6,7]。

元素间的相关关系是否显著, 可以说明其地球化学特征是否一致。同一土地类型中的重金属含量存在依存关系, 它们则可能表现出一定的相关性, 反之, 则来源可能不止一个^[8,9,12]。本文将计算样品中各元素间的 Spearman 相关系数 (Spearman's Rank Correlation Coefficients) 及显著性水平, 以分析污染来源。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量

统计分析表明 (表 1), 在三类样品中, 九寨沟景区内表土的重金属含量最低, 景区内道路灰尘中的 Zn、Pb、Cu 含量高于景区外道路灰尘, 而 As 含量略低。同时, 灰尘中的重金属含量及土壤中 As 含量均高于四川省土壤背景值。平均来看, 景区内灰尘中的重金属含量为土壤中含量的数倍, 这说明灰尘中存在着重金属的积累现象。

从各元素的变异系数即数据分散程度看, 景区内道路灰尘中的元素含量的分散程度大于景区外道路灰尘, 但 As 的差异不大。景区内表土中的各元素含量的分散程度低于景区内灰尘, 但与景区外灰尘相比, 可以发现 4 个元素分为了两组, Pb、As 在景区

外灰尘中相对较分散, Zn、Cu 则在景区内表土中具有较大的分散程度。数据分散程度表示各样品间的差异大小, 同一土地类型的样品间差异越大, 在一定程度上说明了该区域受人类活动影响越大。

表 1 九寨沟道路灰尘及表土重金属含量

Table 1 Heavy metal concentrations in road dusts and soils collected from Jiuzhaigou (mg/kg)

| 样品 | Zn | Pb | Cu | As | |
|--------------------------|------|-------|------|------------------|------------------|
| 景区内道路灰尘 | 中值 | 497.5 | 87.5 | 118 | 18 |
| | 最大值 | 1870 | 708 | 757 | 51 |
| | 最小值 | 74 | 18 | 31 | < 1 ^f |
| | 变异系数 | 61.9 | 95.6 | 85.0 | 59.2 |
| 景区外道路灰尘 | 中值 | 206 | 52 | 57 | 24 |
| | 最大值 | 515 | 179 | 97 | 48 |
| | 最小值 | 120 | 21 | 37 | < 1 ^g |
| | 变异系数 | 49.2 | 64.7 | 27.5 | 55.2 |
| 景区内表土 | 中值 | 73 | 19.5 | 14 | 14 |
| | 最大值 | 194 | 29 | 37 | 26 |
| | 最小值 | 45 | 7 | < 1 ^h | < 7 |
| | 变异系数 | 51.9 | 32.2 | 64.2 | 39.1 |
| 四川省土壤背景值 ^[13] | 86.5 | 30.9 | 31.1 | 10.4 | |

注: * 该值为检测限 (LOD), 在 I_{geo} 计算及相关性分析时以 0.5LOD 代入。

2.2 重金属污染评价

通过计算九寨沟道路灰尘及表土重金属含量的地质累积指数 I_{geo} 来判断元素污染级别。从灰尘和土壤的平均污染级别看, 景区内表土的污染级别最低, 各元素均为 0 级, 即没有污染; 景区内道路灰尘中的 Zn、Cu 污染级别最高, 达 2 级, 为中度污染; 景区内道路灰尘中的 Pb、As 和景区外道路灰尘中的 4 个元素均为 1 级, 即无污染到中度污染。

从各样品的元素污染级别看 (图 2), 景区内道路灰尘中, 34% 的样品中 Zn 元素污染级别达 2 级, 43% 的样品达到 3 级 (中度污染到强污染), 还有 5% 的样品达到 4 级 (强污染)。Cu 有 48% 的样品达到 2 级, 14% 的样品达到 3 级, 达到 4 级和 5 级 (强污染到极强污染) 的样品分别有 5% 和 2%。超过 80% 的样品中 Pb 元素污染级别集中在 1 级和 2 级。而 As 的主要污染级别为 1 级, 样品量达 50%。

景区外道路灰尘中, 各样品的元素污染级别主要为 1 级, 最高为 2 级。其中, Zn、Cu 的 1 级污染样品量分别是 74%、60%; 达到 2 级污染的元素主要是 Pb 和 As, 样品量分别为 33%、27%。

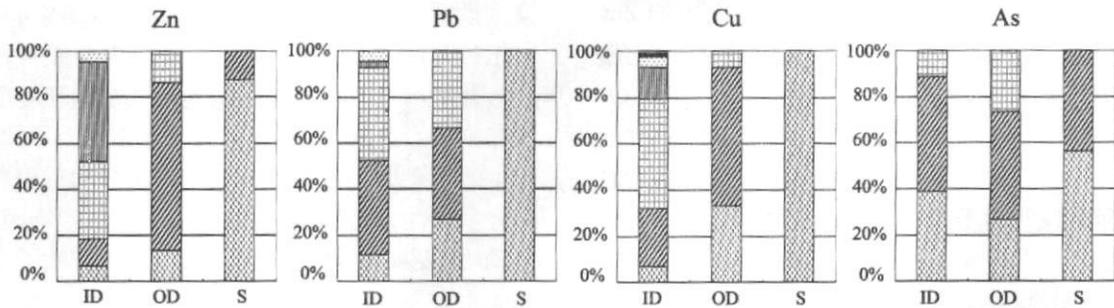


图 2 样品各元素污染等级占样品总数的百分比柱状图。ID 为景区内道路灰尘, OD 为景区外道路灰尘, S 为景区内表土。0 级, 1 级, 2 级, 3 级, 4 级, 5 级。

Fig. 2 Stacked bar charts of pollution grade percentage of each element in road dusts and soils collected from Jiuzhaigou. (ID) Road dusts inside park, (OD) Road dusts outside park, (S) Top soils inside park. 0 level, 1 level, 2 level, 3 level, 4 level, 5 level.

景区内表土中的各元素污染级别集中在 0 级, 部分样品的 Zn、As 污染级别达到 1 级, 其样品量分别有 12%、44%。

综合分析, 各类样品中各元素的污染程度排序为: 景区内道路灰尘 Zn > Cu > Pb > As 景区外道路灰尘 Zn > Pb > As > Cu 景区内表土: As > Zn > Cu ≈ Pb

在三类样品中, 景区内道路灰尘的污染程度最严重, 特别是 Zn、Cu、Pb 3 种元素。在分析的 4 个元素中, Zn 的污染程度最重; As 在灰尘中的污染程度较轻, 但在土壤中污染程度最重, 这可能表明九寨沟景区内土壤中 As 本底值相对其他 3 个元素的较高。而景区内的道路灰尘与表土相比, 各元素的污染程度没有表现出明显的对应关系。

2.3 元素相关性分析

通过计算样品中各元素间的 Spearman 相关系数及显著性水平 (表 2) 发现, 九寨沟景区内道路灰尘中 Zn-Pb、Zn-Cu、Pb-Cu 相关性显著, 景区外道路灰尘中的 Pb-As 景区内表土中的 Zn-Cu、Pb-As 分别有明显的相互依存关系, 这说明在同一类的样品中该几组元素的来源相似。

燃料燃烧、机械磨损^[6, 14]、金属腐蚀^[15]是环境中重金属的主要污染源。车辆汽油燃烧是 Pb 的主要来源, 同时伴随产生 As^[16], 尽管逐步淘汰含 Pb 汽油, Pb 仍然是空气污染的重要污染物^[2]; 油漆脱落也是 Pb 的来源之一^[14]。道路灰尘中 Cu、Zn 的含量与车辆有密切关系^[6], Cu 来自刹车磨损^[2, 14]和汽车油泵的烧结物质的磨损^[15]; 轮胎的橡胶硫化过程中添加了锌的氧化物^[14], 轮胎磨损颗粒中含有大量 Zn, 而机械磨损^[17]和润滑油^[15]也是 Zn 的来源。此外, 装饰材料和管材等也含 Cu、Pb 和 Zn^[8]。景区内

无工农业, 主要人类活动为交通, 包括车辆及地标油漆、为观景而设的停车点设施 (22 个) 等道路附属建筑物。景区外采样路段有居民点分布, 除了交通外, 还包括农业、汽修、工程施工等多种人类活动。

重金属释放源的多样性和景区内人类活动的差异性可能导致了九寨沟景区内道路灰尘中元素相关性的多样性。景区内道路灰尘中 Zn、Pb、Cu 3 个元素间相关性显著, 说明这 3 个元素与交通的关系密切。而景区外灰尘中元素的相互依存关系较弱, 可能与景区外人类活动的多样性有关, 也可能说明了道路两侧的土壤颗粒再悬浮也是灰尘的来源之一。

表 2 九寨沟道路灰尘及表土重金属含量的相关性

Table 2 Relationships among the contents of heavy metal in road dusts and soils collected from Jiuzhaigou

| 样品 | | Pb | Cu | As |
|---------|----|--------|--------|--------|
| 景区内道路灰尘 | Zn | 0.626* | 0.404* | -0.053 |
| | Pb | | 0.284* | -0.154 |
| | Cu | | | 0.127 |
| 景区外道路灰尘 | Zn | 0.333 | 0.436 | 0.272 |
| | Pb | | 0.309 | -0.547 |
| | Cu | | | -0.011 |
| 景区内表土 | Zn | 0.053 | 0.507* | -0.081 |
| | Pb | | -0.231 | 0.553 |
| | Cu | | | 0.110 |

注: 显著性水平* 表示 $P < 0.05$ ** 表示 $P < 0.01$

此外, 景区内表土中 Zn、Cu 含量低, 元素污染级别为无污染, 但这两个元素间呈显著相关, 与景区

内道路灰尘中的相关性一致,这说明表土中的 Zn、Cu 元素可能是来源于交通的影响。而景区内土壤与灰尘中的元素相关性差异,特别是 Pb-As 一方面可能说明表层土壤主要受大气颗粒污染物影响,如汽车尾气或直接进入大气扩散的交通磨损颗粒,另一方面也说明表土是灰尘的来源之一。

2.4 讨论

九寨沟景区内道路灰尘与景区外道路灰尘相比,污染程度更高,其主要影响元素是 Zn、Cu、Pb。Miguel 等认为 Zn、Cu、Pb 3 个元素是表征交通影响的主要元素,特别是 Zn^[15]。随着无 Pb 汽油逐步替代含 Pb 汽油的使用,灰尘中 Pb 含量呈相应的下降趋势^[15]。Monaci 等人^[18]建议将大气颗粒物中的 Zn(和 Ba)代替 Pb 来作为机动车污染源的表征元素。

九寨沟景区旅游人数众多,高峰期日均游客数超过万人,且景区内车辆均为短距离往返,景区内车流量远大于景区外,特别是景区外下游采样路段。此外,景区内道路在 20 km 内海拔上升约 1 000 m,与景区外道路相比,景区道路爬坡、转弯路段多。同时,因观景需要,景区车辆停留、启动频繁。景区内车流量大,且特殊的车辆行驶方式造成车辆磨损比景区外大,这在相当程度上解释了景区内道路灰尘污染程度高于景区外道路灰尘的原因。再考虑景区内人类活动的差异——景区内以交通为主,景区外包括交通、农业、汽修、建筑等多种人类活动,说明了交通对环境重金属污染的影响程度是比较大的。而 Zn、Cu 含量与 Pb 含量的差异也在一定程度上验证了 Miguel 和 Monaci 的观点。

另一方面,景区内灰尘中的重金属含量远大于表土中的含量,而表土中出现与灰尘中相关性一致的元素组,既可以说明道路灰尘是九寨沟环境质量的潜在威胁,同时也说明了进入环境的重金属具有影响的滞后性,其在环境中的迁移和土壤的环境容量是下一步值得研究的课题。

3 结语

通过分析九寨沟景区内、外道路灰尘及景区内表土的重金属含量,发现灰尘中存在重金属大量富集的现象。经对比,景区内道路灰尘的重金属污染程度最高,其 Zn、Cu 含量的地质累积指数污染级别达中度污染,Pb、As 的污染级别为无污染到中度污

染。景区内表层土壤受到了交通重金属影响,但尚未超过其环境容量,土壤污染级别为 0 级——无污染。九寨沟景区内的道路灰尘是九寨沟环境质量的潜在威胁。此外,重金属来源分析和景区内外道路灰尘的重金属含量差异表明道路灰尘的重金属来源具有多样性,而交通是道路灰尘的主要影响因素,其中 Zn 是表征交通影响的主要元素,其次是 Cu 和 Pb。重金属在环境中的迁移和九寨沟土壤环境容量是进一步研究的方向。

参考文献 (References)

- [1] Kelly J, Thomson J, Simpson P R. Urban Geochemistry: A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2): 363-370
- [2] Manno E, Varica D, Dongarra G. M, et al. distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(30): 5929-5941
- [3] Tong S T Y, Lam K C. Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 256(2-3): 115-123
- [4] Oliva S R, Espinosa A J F. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources [J]. *Microchemical Journal*, 2007, 86(1): 131-139
- [5] Carr R, Zhang C S, Moles N, et al. Identification and mapping of heavy metal pollution in soils of a sports ground in Galway City, Ireland using a portable XRF analyser and GIS [J]. *Environ Geochem Health*, 2008, 30(1): 45-52
- [6] Lu Xinwei, Wang Lijun, Lei Kai, et al. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3): 1058-1062
- [7] Tan Ting, Wang Changquan, Li Bing, et al. Pollution and evaluation of Pb in soil in Chengdu plain [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2005, 14(1): 71-75 [谭婷, 王昌全, 李冰, 等. 成都平原土壤铅污染及其评价 [J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(1): 71-75]
- [8] Meng Fei, Liu Min, Hou Lijun, et al. Heavy metals in urban dusts and soils of Shanghai and its pollution assessment [J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2007(4): 56-63 [孟飞, 刘敏, 侯立军, 等. 上海中心城区地表灰尘及土壤中重金属累积及污染评价 [J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2007(4): 56-63]
- [9] Han Dongyu, Cen Kuang, Gong Qingjie. Cu, Pb, Zn contents in road dusts in parks and their pollution assessment in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(2): 10-21 [韩东昱, 岑况, 龚庆杰. 北京市公园道路粉尘 Cu、Pb、Zn 含量及其污染评价 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(2): 10-21]
- [10] Guo Guanghui, Lei Mei, Chen Tongbin, et al. Effect of road traf-

- fic on heavy metals in road dusts and roadside soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2008, 28(10): 1937~ 1945 [郭广慧, 雷梅, 陈同斌, 等. 交通活动对公路两侧土壤和灰尘中重金属含量的影响 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 1937~ 1945]
- [11] HJ/T 166 - 2004 The Technical Specification for soil Environmental monitoring [S] [HJ/T 166 - 2004 土壤环境监测技术规范 [S]]
- [12] Gailey FA, Lloyd O LL. Grass and surface soils as monitors of atmospheric metal pollution in central Scotland [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1985, 24(1): 1~ 18
- [13] China national environmental monitoring center China Elemental Background Values of Soils [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 329~ 493 [中国环境监测总站, 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 329 ~ 493]
- [14] Adachi K, Tainosho Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust [J]. *Environment International*, 2004, 30(8): 1009~ 1017
- [15] Miguel E, Llanas JF, Chacón E, *et al*. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust unleaded petrol and urban lead [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(17): 2733 ~ 2740
- [16] Ozaki H, Watanabe J, Kuno K. As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi Chubu Sangaku National Park, Japan [J]. *Geochimical Journal*, 2004, 38(5): 473~ 484
- [17] Jiries A G, Hussein H H, Hakseh Z. The quality of water and sediments of street runoff in Amman, Jordan [J]. *Hydrology Processes*, 2001, 15(5): 815~ 824
- [18] Monaci F, Moni F, Lanciotti E, *et al*. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission in place of lead [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(3): 321 ~ 327

Contamination Assessment of Heavy Metals in Road Dusts and Soils of the Jiuzhaigou National Scenic Area in Sichuan, China

XU Yuhui¹, TANG Ya¹, ZHANG Chaosheng², WANG Jiayuan¹, LI Bing¹

(1 College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2 School of Geography and Archaeology, National University of Ireland, Galway, Ireland)

Abstract In order to study the status of heavy metal pollution of tourist buses in the Jiuzhaigou National Scenic Area, 44 road dust samples and 16 top soil samples inside the scenic area and 15 road dust samples outside the scenic area were collected. An Innov-X Alpha Series 6500 portable X-ray fluorescence (PXRF) analyzer was used to obtain the contents of Zn, Pb, Cu and As in the samples. The contamination level was assessed by geoaccumulation index (I_{geo}) and Spearman's rank correlation coefficients were also calculated in order to analyze source of heavy metals. The results indicate that road dusts appear to be the potential threat for the quality of soils because the heavy metal contents in road dusts inside the scenic area are the highest among three groups of samples and are much higher than that of soils. The I_{geo} of inside dusts is classified to moderately polluted. Furthermore, through the comparison of metal correlations and contents, bus transportation is strongly suggested to be the main source for anthropogenic metals and the influence of bus transportation is most probably characterized by Zn, to a lesser extent by Cu and Pb.

Key words transport, metal correlations, road dusts, soils, zinc, pollution, heavy metals