

文章编号: 1671-4229(2012)03-0086-05

铅稳定同位素示踪在铅污染研究中的应用

常向阳¹, 付善明¹, 陈南¹, 吴丽琴¹, 毛利红¹,
王道芳¹, 肖方¹, 朱炳泉²

(1. 广州大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 人类文明史也是一部铅污染史, 铅的广泛使用产生了全球性的大气、水源和地表沉积物的铅污染. 铅污染造成对人体健康的危害问题已引起社会的广泛关注. 铅的污染来源是多方面的, 对于如何来定量确定污染源和评估污染程度仍然是一个复杂的问题. 铅同位素组成特征可以有效地指示污染的来源, 并可有效地评价大尺度范围内工业污染物的运移路径. 随着无铅汽油的广泛使用, 来源于汽油和食物中的铅污染在减弱, 但来源于涂料和油漆中的铅污染越来越受到关注.

关键词: 铅同位素; 示踪; 铅污染; 环境

中图分类号: X 5 **文献标志码:** A

1 铅及铅污染

自然界铅资源十分丰富, 并具有独特的化学性质和广泛的工业用途. 早在夏商时期, 我们的祖先就利用铜与铅资源冶炼出具有高硬度与韧性的青铜, 广泛用于兵器、工具、礼器与食器制作. 青铜器铅含量最高可达40%左右. 人类文明史也是一部铅污染史, 古陶釉、古玻璃、古漆器等都大量地加入了铅. 从良渚文化到三星堆文化, 一代光辉灿烂的华夏文明神秘消失, 一些学者认为与铅污染有着一定的联系. 人类进入20世纪, 铅的应用更为广泛. 含铅汽油的使用大大提高了汽油燃烧的能效; 铅釉的使用使陶瓷器变得光亮、洁白和色彩斑斓; 为了增加色泽, 油漆、染料、塑料中曾被广泛加铅; 铅字的使用曾是印刷术的一次革命; 蓄电池与电子工业至今仍离不开铅……. 铅的广泛使用产生了全球性的大气、水源和地表沉积物的铅污染.

大气污染物中除有害气体、有毒有机物外, 另一个不能忽视的毒性物质就是铅, 被视为大气污染物中的隐秘杀手, 它影响人体的肾功能、损伤神经系统, 可以导致血液循环系统和脑的疾病. 铅也是对儿童威胁最大的环境污染物之一, 铅对胎盘

有明显的毒性作用, 人体内铅经胎盘转移已在许多研究中得到论证, 所以儿童在母体胎胞中就可以接受铅中毒, 并且儿童对铅的吸收能力比成人高4倍^[1]. 儿童血液中铅量增多直接导致发育迟缓、智商降低. 近10a来美欧等发达国家的铅污染已得到了有效的控制, 人体平均血铅含量普遍已下降到 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. 而我国儿童铅中毒事件仍然不断发生, 从事铅矿开采、冶炼、加工的工人, 以及警察、油漆工等人群铅中毒也相当普遍, 人体平均血铅含量下降的转机还没有出现.

2 铅的污染来源

铅的污染来源是多方面的, 早在7000年前人类就已经认识铅了. 在格陵兰岛上钻出来的冰心中可以测量得出从公元前5世纪到公元前3世纪地球大气层中的铅的含量增高, 并被认为是罗马人造成的. 工业革命以来, 大气中铅量已增至自然本底值的10倍. 1940年以来由于机动车辆的快速增长, 致使大气铅污染量骤然跃升, 因而由汽车运输过程中排放的铅成为大城市空气被污染的主要来源^[2]. 长期以来科学家已对铅的污染源和污染程度进行了大量研究, 大气铅污染主要来自汽油

收稿日期: 2012-02-13; 修回日期: 2012-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073003); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0219)资助

作者简介: 常向阳(1967-), 男, 教授, 博士. E-mail: changxy@gzhu.edu.cn

燃烧产生的汽车尾气和工业用铅. 铅同位素示踪已成为评价污染源和污染程度行之有效的办法^[1-4]. 由于这些铅由大气逐渐散落到植物上, 通过森林燃烧随风吹到乡村各地, 所以污染不仅在城市上空大气中, 而且在远离居住的地方也同样与日俱增, 大气气溶胶化学成分的 $Pb/(Ca + K)$ 比值升高可以作为污染铅增多的标志.

铅污染造成对人体健康的危害问题已引起社会的广泛关注. 然而对于如何来定量确定污染源和评估污染程度却很复杂. 国内外关于铅污染调查的研究表明, 多数学者认为汽油燃烧产生的汽车尾气污染铅是大气铅污染的主要原因, 但也有不少研究成果表明大气铅污染原因仍然十分复杂, 难于完全归因于汽车尾气. 我国珠三角地区于1998年开始推广无铅汽油, 2000年全国正式全面实施汽油无铅化, 那么实施无铅汽油以后, 大气铅污染的状况究竟发生了怎么样的变化呢?

3 稳定同位素示踪

几十年来, 稳定同位素示踪已经广泛运用于地球科学, 如探究岩石的起源及其在环境中的应用. 该技术也运用于营养和新陈代谢平衡研究及健康调查研究中^[1]. 本文所指的是稳定的金属同位素, 而非氢、碳、氮和硫的轻稳定性同位素.

目前用同位素示踪的方法主要有两种, 一个是以稳定同位素之间自然产生的差异为基础, 另一个是添加分离同位素的示踪剂^[5].

第一种方法使用由放射性衰变产生的最终字体同位素的丰度差异. 例如, 由母体²³⁸U、²³⁵U和²³²Th经过长时间的放射性衰变而形成的稳定性终产物²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb. 第4种铅的同位素²⁰⁴Pb目前还未发现其放射性衰变的母体. 因此, 经过漫长的地质年代, 各种环境介质中的铅同位素组成具有很大的差异, 这属于自然产生的同位素差异. 同样地, 锶的4种不同的同位素(⁸⁴Sr、⁸⁶Sr、⁸⁷Sr、⁸⁸Sr), 也可用于研究人类和动物的迁移路径以及饮食习惯.

第二种方法适用于那些没有放射性母体的同位素元素. 在这种情况下, 不同同位素的天然丰度是可以忽略不计的或其变化很小. 为了示踪这些元素, 丰度不同于自然产生的、稳定的非放射性同位素或示踪剂, 可合成产品. 许多示踪剂可以从供

应商那里获得, 其价格通常以自然丰度为依据, 即自然丰度越低, 花费也就越高. 这个技术可较简单地运用于目前被设计或用作纳米粒子的元素及其化合物的生产上. 例如, ZnO和TiO₂的纳米粒子可用于防晒霜和其他个人护理产品中. 用⁶⁸Zn和⁴⁶Ti作为示踪剂, 研究含氧化锌和二氧化钛的防晒产品, 以确定人体皮肤所吸收的、排泄物中的氧化锌和二氧化钛的量^[5].

4 铅同位素示踪及应用

4.1 铅同位素及分析方法

铅同位素方法利用地质年代中放射性衰变引起的变化, 自然形成的4个铅同位素中有3个是U和Th的最终稳定的产物: ²³⁸U → ²⁰⁶Pb、²³⁵U → ²⁰⁷Pb、²³²U → ²⁰⁸Pb, ²⁰⁴Pb尚未发现有放射性母体, 被用来作为参考. 铅同位素示踪方法就是利用这些铅同位素相互之间的丰度比值, 例如, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb以及它们的组合.

铅同位素分析采用的主要方法是热电离质谱(TIMS)和等离子体质谱(ICP-MS). TIMS方法是基于同位素稀释法, 要求在超净实验室进行严格的化学分离, 耗时长但数据精度高; ICP-MS方法则可简化样品准备时间, 耗时短但数据精度要略差. 开展铅同位素示踪研究时可视具体研究工作做出相应的选择.

铅同位素比值的变化可以表征不同的铅来源. 由于工业中使用了不同地区、地质年代的铅矿石, 引起污染物的铅同位素组成变化可超过10%, 铅同位素组成也是鉴别污染源的良好示踪剂.

4.2 铅同位素示踪应用

铅同位素示踪技术在地球科学领域广泛应用有50多年的历史, 主要用于研究岩石及矿物的来源及年代, 例如, 地球年龄的开创性研究, 在铁陨石中用铅同位素测定地球年龄^[6], 近年来已广泛应用于环境科学领域, 包括铅环境介质如空气、水以及土壤的典型来源的特征指示^[7], 等等.

4.2.1 城市环境中铅的来源和路径

著名的“同位素铅实验”将血铅与汽油、大气颗粒、土壤、蔬菜和葡萄酒等铅同位素示踪结果表明, 意大利都灵城区90%、乡间60%的空气中的

铅来源于汽油,汽车尾气导致了 24% ~ 27% 血铅吸入,并通过大气沉降污染了食物^[8]. 在伦敦,汽车尾气对人体铅的影响约为 30% ~ 40%^[9]. 在美国加州,血铅与土壤、尘埃、油漆、报纸、空气和汽油样品的铅同位素示踪表明,土壤中的铅主要来源于含铅油漆和涂料的风化,土壤极可能是孩子血液中铅的来源^[10]. 含铅油漆和涂料对家庭尘埃及土壤的贡献达 20% ~ 70%^[11]. 赫尔辛基地区焚化及铅熔炼产生了大量的铅排放^[12]. 在墨西哥则发现血铅的主要来源是烹饪中陶瓷制品的使用^[13]. 在亚美尼亚发现,即便含铅汽油已停售两年,但其血铅的浓缩作用仍占主导地位^[14]. 在 2000 年前,澳大利亚悉尼空气中的铅主要来源于大量燃烧的含铅汽油,²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 比值在 1993 ~ 2000 年从 16.5 上升到了 17.2,自从 1998 年以来,空气中的铅含量下降,对血铅的影响也减少了^[1]. 随着汽油和食物中铅的重要性的减弱,住宅使用的油漆和涂料更受关注,应用铅同位素示踪和显微镜方法可以分辨 13 层涂料^[15].

4.2.2 含铅汽油和无铅汽油

1923 年含铅汽油在美国开始使用^[16],给环境中输入了大量的铅;到 20 世纪 70 年代初年含铅汽油的消耗量达到了最高峰,每年约为 37 万 t;1975 年美国开始使用无铅汽油,含铅汽油的使用随即急剧下降. 对 1950 ~ 1991 年法国葡萄酒的铅含量和同位素的分析结果显示,1980 年前后铅含量和同位素组成特征均有不同,汽油无铅化以后铅含量明显下降,铅同位素比值变化范围也缩小了^[17]. 无铅汽油中铅含量为 90 ~ 1 640 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均为 590 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,含铅汽油铅含量平均为 58 610 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

香港理工大学和香港大学对珠三角近海沉积物以及气溶胶进行了较细尺度铅含量和同位素组成研究,表明香港地区汽车尾气铅同位素组成(汽油中加了英国产的四甲基铅)明显区别于广佛地区(汽车中加了英产四甲基铅和美产四乙基铅的混合物)^[18-19]. 对杭州大气铅主要污染源的铅同位素示踪研究表明,大气中两种重要的铅来源(汽油铅和煤铅)的同位素组成有明显的差异,可以用来示踪和鉴别大气环境的铅污染源^[20]. 杭州市土壤也受到了不同程度的铅污染,污染程度由农村→远郊→近郊→公路旁→城区有明显的增高趋势,随着土壤受污染程度的增加,铅同位素组成

逐渐向汽车尾气铅漂移,表明汽车尾气排放的铅为其主要污染源^[20]. 大气铅污染同样存在于城市地区湖泊和江湾中,许多研究者做了各地区城市到乡村大气、植物、动物中铅含量测定,基本上是由高量向低量变化^[19,22-26].

4.2.3 人体中的铅

骨铅对血铅的贡献是十分重要的,不同学者的估计在 30% ~ 70% 之间,成年女性与儿童相似. 通过对移民试验者同位素组分考察,骨骼铅对血铅增长的贡献在怀孕期间很大程度是线性相关的,血铅增长的均值从 26% 到 99%. 过量的铅在孕妇怀孕及人类和猿类哺乳期间释放出来^[27]. 产妇体内和脐带血液中铅的相关性为 0.99^[28],怀孕期间孕妇骨铅经脐带血转移到婴儿体内平均约 79%. 母乳中的铅主要来自骨骼和饮食,暴露在高浓度的污染下的孕妇,无论是如骨骼类的内源性还是外源性环境下,都存在很大的风险. GULSON 发现来自乳牙的珐琅质部分与来自牙本质的铅的不同,可以反映出从未出生到儿童时期的变化^[29]. 指甲和头发中的铅含量作为铅暴露水平的生物指示物是存在争议的,阐释毛发中的铅含量是比较困难的,毛发生长过程暴露在不同的相中,不能像模拟血铅含量那样测定同位素比率. 不过在血液与发丝之间可能存在中间过渡状态^[30].

5 小结和展望

铅同位素组成特征可以有效地指示污染的来源,并可有效地评价大尺度范围内工业污染物的运移路径. 应用铅同位素示踪方法应满足以下 3 个条件:潜在源区的数据;源区的差异(不同源区的差异显著大于一个源区内的变化)越大,获得的结果越有效;同位素数据精度显著高于源区间的差异.

随着无铅汽油的广泛使用,来源于汽油和食物中的铅污染在减弱;随着房地产业的快速发展和城市建设的日新月异,来源于涂料和油漆中的铅污染越来越受到关注,铅在不同人群以及人体不同器官中的迁移规律等方面的研究越来越受到重视.

铅同位素示踪方法因其 3 个同位素来自于 2 个不同母体元素的特征而发挥着十分独特的源解析作用. 与此同时,随着全球化和不同产地各种产品的物流以及不同出生地人群的迁移,铅同位素

组成也发生了快速的混合,其独特性特征正在快速下降,作为来源和路径示踪的有效性也在下降,

抓住机会利用铅同位素示踪方法的指纹特征开展源解析研究工作刻不容缓。

References:

- [1] GULSON B L. Stable lead isotopes in environmental health with emphasis on human investigations [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 400: 75-92.
- [2] CHOW T J, JOHNSTONE M S. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California [J]. *Science*, 1965, 147: 502-503.
- [3] STURGES W T, BARRIE L A. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions [J]. *Nature*, 1987, 329: 144-146.
- [4] ZHU B Q, CHEN Y W, PENG J H. Pb isotopic geochemistry of urban environment in Pearl River Delta [J]. *Appl Geochem*, 2001, 16(4): 409-417.
- [5] GULSON B L, WONG H. Stable isotopic tracing—A way forward for Nanotechnology [J]. *Environ Health Perspect*, 2006, 114(10): 1486-1488.
- [6] PATTERSON C C. Age of meteorites and the Earth [J]. *Geochem Cosmochem Acta*, 1956, 10: 230-237.
- [7] KOMÁREK M, ETTLER V, CHRASTNÝ V M. Lead isotopes in environmental sciences: a review [J]. *Environ Int*, 2008, 34: 562-577.
- [8] FACCHETTI S. Isotopic lead experiment [J]. *Sci Total Environ*, 1990, 93: 537-538.
- [9] DELVES H T, CAMPBELL M J. Identification and source apportionment of sources of lead in human tissue [J]. *Environ Geochem Health*, 1993, 15: 75-84.
- [10] YAFFE Y, FLESSEL C P, WESOLOWSKI J J, et al. Identification of lead sources in California children using the stable isotope ratio technique [J]. *Arch Environ Health*, 1983, 38: 237-245.
- [11] RABINOWITZ M B. Stable isotope mass spectrometry in childhood lead poisoning [J]. *Biol Trace Element Res*, 1987, 12: 223.
- [12] KEINONEN M. The isotopic composition of lead in man and the environment in Finland 1966-1987: isotope ratios of lead as indicators of pollutant source [J]. *Sci Total Environ*, 1992, 113: 251-268.
- [13] CHAUDHARY-WEBB M, PASCHAL D, ELLION C, et al. Determination of lead isotope ratios in whole blood, pottery, and leaded gasoline; lead sources in Mexico City [J]. *Atmos Spectrosc*, 1998, 19: 156-163.
- [14] KURKJIAN R, RUSSELL FA. Isotopic evidence of the persistent dominance of blood lead concentrations by previous gasoline lead emissions in Yerevan, Armenia [J]. *Environ Res*, 2003, 93: 308-315.
- [15] GULSON B L, DAVIS J J, BAWDEN-SMITH J. Paint as a source of recontamination of houses in urban environments and its role in maintaining elevated blood leads in children [J]. *Sci Total Environ*, 1995, 164: 221-235.
- [16] NRIAGU J O. The rise and fall of leaded gasoline [J]. *Sci Total Environ*, 1990, 92: 13-28.
- [17] KEVIN J R R, WARRICK C, SALAH J, et al. Lead concentrations and isotopic signatures in vintages of French wine between 1950 and 1991 [J]. *Environ Res*, A, 1998, 78: 161-167.
- [18] DUZGOREN-AYDIN N S, LI X D, WONG S C. Lead contamination and isotope signatures in the urban environment of Hong Kong [J]. *Environ Int*, 2004, 30(2): 209-217.
- [19] LEE C S L, LI X D, ZHANG G, et al. Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—Evidence of the long-range transport of air contaminants [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(2): 432-447.
- [20] CHEN Hao-shou, PEI Hui-dong, ZHANG Xiao-yu. Pb, Sr, isotope tracing for lead pollution in the soil of Hangzhou city [J]. *Geology of Zhejiang*, 1999, 15(1): 43-48. (in Chinese)
- [21] LU Yuan-fa, CHEN Hao-shou, CHEN Zhong-da, et al. Lead isotopic composition of sediments from West Lake and the Grand Canal in Hangzhou and its significance for lead source tracing [J]. *Geochemica*, 2006, 35(4): 443-452. (in Chinese)
- [22] WU Pan, LIU Cong-qiang, YANG Yuan-gen. Environmental impacts and geochemical partitioning of heavy metals (Pb,

- Zn) in the historical Zn smelting wastes [J]. *Geochemica*, 2003, 32(2): 139-145. (in Chinese)
- [23] GAO Zhi-you, YIN Guan, NI Shi-jun, et al. Geochemical features of the urban environmental lead isotope in Chengdu city [J]. *Carsol Sin*, 2004, 23(4): 267-272. (in Chinese)
- [24] LI Xian-fang, LIU Xian-de, LI Bing, et al. Isotopic determinations and source study of lead in ambient PM_{2.5} in Beijing [J]. *Environ Sci*, 2006, 27(3): 401-407. (in Chinese)
- [25] BIAN Gui-guo. The origin of lead in atmospheric analysis technology [J]. *Environ Monit in China*, 2009, 25(2): 48-52. (in Chinese)
- [26] LIANG F, ZHANG G, TAN M, et al. Lead in children's blood is mainly caused by coal-fired ash after phasing out of leaded gasoline in Shanghai [J]. *Environ Sci Tech*, 2010, 44: 4760-4765.
- [27] MANTON W I, ANGLE C R, STANEK K L, et al. Release of lead from bone in pregnancy and lactation [J]. *Environ Res*, 2003, 92: 139-151.
- [28] GULSON B L, MAHAFFEY K R, JAMESON C W, et al. Mobilization of lead from the skeleton during the postnatal period is larger than during pregnancy [J]. *J Lab Clin Med*, 1998, 131: 324-329.
- [29] GULSON B L. Sources of lead and its mobility in the human body inferred from lead isotopes [C] // *Advances in Isotope Geochemistry, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, Part 5, 769-785.
- [30] RABINOWITZ M, WETHERILL G, KOPPLE J. Delayed appearance of tracer lead in facial hair [J]. *Arch Environ Health*, 1976, 31: 220-223.

参考文献:

- [20] 陈好寿, 裴辉东, 张霄宇. 杭州市区土壤铅、镉同位素示踪研究 [J]. *浙江地质*, 1999, 15(1): 43-48.
- [21] 路远发, 陈好寿, 陈忠大, 等. 杭州西湖与运河沉积物铅同位素组成及其示踪意义 [J]. *地球化学*, 2006, 35(4): 443-452.
- [22] 吴攀, 刘丛强, 杨元根. 炼锌固体废渣中重金属 (Pb、Zn) 的存在状态及环境影响 [J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 139-145.
- [23] 高志友, 尹观, 倪师军, 等. 成都市城市环境铅同位素地球化学特征 [J]. *中国岩溶*, 2004, 23(4): 267-272.
- [24] 李显芳, 刘咸德, 李冰, 等. 北京大气 PM_{2.5} 中铅的同位素测定和来源研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 401-407.
- [25] 边归国. 大气颗粒物中铅污染来源解析技术 [J]. *中国环境监测*, 2009, 25(2): 48-52.

Application of stable lead isotopes to trace the lead pollution

CHANG Xiang-yang¹, FU Shan-ming¹, CHEN Nan¹, WU Li-qin¹,
MAO Li-hong¹, WANG Dao-fang¹, XIAO Fang¹, ZHU Bing-quan²

(1. School of Environmental Science & Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The history of human civilization is also the annals of lead pollution. The wide use of lead results in the lead pollution of atmosphere, water and surface sediments globally. Lots of harm issues to human health draw our attention to the lead pollution. Due to various sources, it is a complicated problem how to identify the source of the lead pollution and evaluate the extent of the lead pollution. There are lots of evidence indicating that the ratios of lead isotopes could trace the sources of lead pollution effectively and estimate trace out of the moving path of the industrial waste in large scale. With the use of lead-free gasoline popularly, the lead pollution from the gasoline and food becomes less and less than before, but that from the paint should be paid more attention to.

Key words: lead isotopes; tracing; lead pollution; environment

【责任编辑: 周全】