

青岛城区土壤重金属环境地球化学研究

姚德 孙梅 杨富贵 蒋恒毅 李功胜 丁春晓

(山东理工大学环境科学技术研究所, 山东 淄博 255049)

提要:为研究青岛城区土壤的环境地球化学特征, 对青岛市南区、市北区、四方区、李沧区、崂山区5区进行了广泛的土壤地质调查。在每1km²一个样品的取样密度下取得表层土样(0~10cm深度)319个, 经前期处理后, 利用多种仪器如X射线荧光光谱(XRF)、等离子体发射光谱(ICP-OES)和等离子体质谱(ICP-MS)等分析测得所有样品的72种元素的含量, 本文探讨了重金属元素Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn及类金属元素As的含量分布。结果表明, 人类活动导致表层土壤中元素Cd、Cu、Pb和Zn含量的增加, 而元素As、Cr和Ni主要是地质起源, 但也会受到人类活动的影响。其中Zn的含量值变化较大, Zn元素含量值增高的地区是工业、交通密集处等人类活动频繁的地区。

关键词:环境地球化学; 城区土壤; 重金属; 污染;

中图分类号:X142 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2008)03-0539-12

随着城市经济的发展人口的增加, 城市的环境质量成为人们关注的焦点。城市土壤重金属异常查证, 以及如何应用这些地球化学资料开展城市环境质量评价, 已成为当前亟待解决的问题^[1-4]。

环境地球化学是20世纪60年代兴起的一门新的研究学科, 城市地球化学也伴随着成长发展, 研究成果不断涌现。20世纪80年代以来, 在英国调查所(BGS)G-BASE项目的支持下, 英国已开展了20多个城市的地球化学基线调查。1992年以来, 作为“自然资源监测项目”的一部分, 德国联邦地球科学与自然资源研究所开展了柏林市的环境地球化学研究, 该项目通过采集4000多件表层土壤样品, 进行了11个常量元素和41个微量元素的分析, 提供了柏林地区的环境地球化学图, 查明了该地区的地球化学特征, 评价了环境污染状况和潜在的承载力等。1988—1990年爱沙尼亚进行了他林地区小比例尺尺度的表层土壤常量元素和微量元素的地球化学填图工作, 并在1996—1997年对复样进行了研究。俄罗斯在开展小比例尺多目标地球化学填图及生态地球化学填图的过程中, 加强了对城市地球化学调查工作。白俄

罗斯的城市地球化学工作最早始于20世纪80年代前苏联的生态地球化学填图, 20世纪90年代以来, 系统开展了城市地球化学调查和研究工作, 目前已完成了白俄罗斯主要城市如明斯克市、戈梅利市、平斯克市、格罗德诺市、莫济里市等的生态地球化学调查。挪威的奥斯陆、瑞典的斯德哥尔摩以及美国的部分城市、泰国曼谷、西班牙塞维利亚和马德里、意大利那不勒斯、越南岘港也开展了城市环境地球化学调查和研究工作。在中国, 中国地质调查局已将生态地球化学调查作为主要工作之一, 并将生态地球化学调查的主要目标集中于城市及人口密集区^[5]。除香港外内陆城市也有类似的研究, 如对苏州城市土壤的环境地球化学性质的研究; 对成都平原多目标地球化学的实践; 对济南济阳地区土壤地球化学性质的研究; 海南东北地区土壤环境地球化学性质的研究等, 各地区土壤的环境地球化学研究已成为应用地球化学领域的一大热点。

青岛是中国重要的经济中心城市和港口城市, 是中国重要的外贸口岸之一, 国家历史文化名城和风景旅游胜地, 特别是作为2008年奥运会帆船赛的

比赛场地,青岛承担着走向世界的重任,作为体现青岛面貌的首要因素——环境已成为青岛、中国乃至世界大众关注的问题。因此,对青岛的城市环境地球化学研究势在必行。在此之前虽然也有关于青岛的环境质量研究,但都仅限于局部研究。这次调查通过网格式布点采样运用仪器分析测试所取土壤中 72 种物质的含量对青岛地区的整体环境质量做出评价,而且可以为青岛地区经济开发提供参考,为地球化学填图提供依据。笔者主要分析其中重金属元素的分布情况。

1 研究区概况

青岛地处山东半岛南部,为海滨丘陵城市,地势东高西低,南北两侧隆起,中间低凹,其中山地约占全市总面积的 15.5%、丘陵占 25.1%、平原占 37.7%、洼地占 21.7%。青岛所处大地构造位置为新华夏隆起带次级构造单元——胶南隆起区东北缘和胶莱凹陷区中南部。区内缺失整个古生界及部分中生界地层,但白垩系青山组火山岩层发育充分,在本市出露十分广泛。岩浆岩以元古宙胶南期月季山式片麻状花岗岩及中生代燕山晚期的艾山式花岗闪长岩和崂

山式花岗岩为主。市区全部坐落于该类花岗岩之上,建筑地基条件优良。

研究区包括青岛市的市南区、市北区、四方区、李沧区、崂山区共 5 区,市南区、市北区为老建筑区,建筑较集中且历史悠久,四方区、李沧区、崂山区属新建筑群。西部沿海主要是码头和工业用地,也是铁路公路集中地,南部沿海主要是风景旅游区,东部以山区为主,居民区主要集中在西南部地区(图 1)。

2 研究方法

2.1 取样

2006 年 7 月 17 日至 8 月 9 日在青岛 5 区共取 319 个表层土(0~10 cm 深度)样品。取样时用不锈钢铲子在边长为 1 m 的等边三角形边上去表层土约 1 kg,放于塑料袋中密封,用布袋装好,编号,记录取样点特征并用 GPS 记录取样点的位置。参照划分为 $1 \times 1 \text{ km}^2$ 网格的地图选取取样点,每个取样点间隔约 1 km,在山区等远离人群及工业活动的自然区取样间隔为 2 km,由于人口建筑物影响很难严格在网格点上取样,在取样时适当避开。共取得 319 个样品,编号分别为 1-138、201-211、513-669、701-713,采样点分



图 1 青岛地区遥感图

Fig.1 Remote sensing image of the Qingdao area

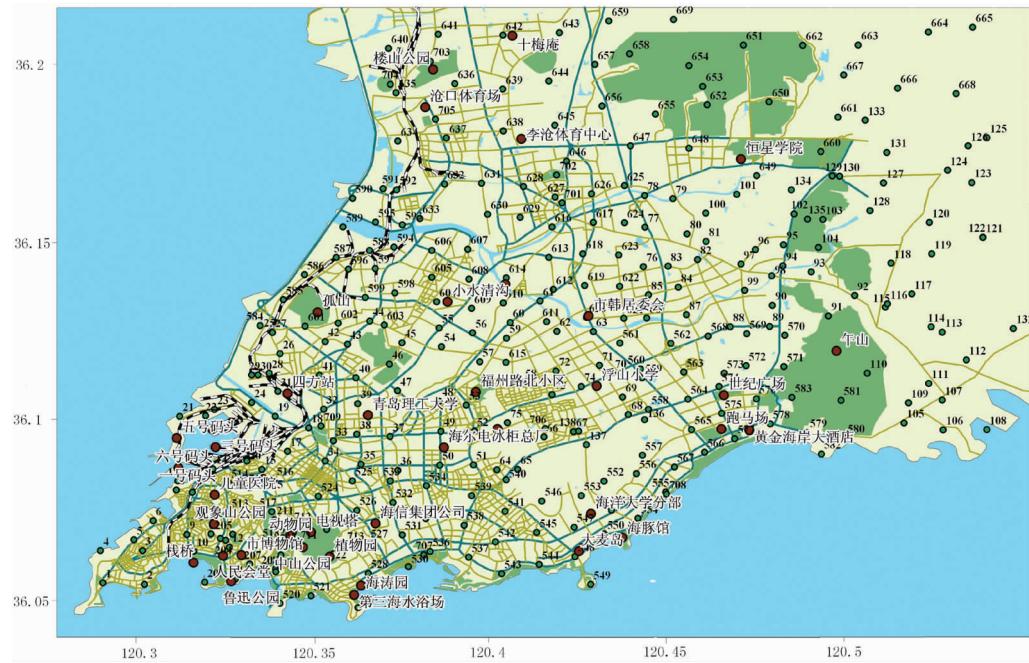


图2 取样点分布
Fig.2 Distribution of sampling sites

布见图2。

2.2 样品处理及分析测试

为避免土壤样品因化学作用、生物作用而变质,将采集的样品放于通风处在室温下自然风干,避免阳光直接曝晒和酸、碱气体、灰尘等的污染。然后过2 mm 不锈钢筛子,剔除石子、植物根系、玻璃碎片等异物,大于2 mm 的部分的土块研压再过筛。将过筛的土壤混匀分级成2份,1份用于分析测试,1份存储备用。在测试之前,样品还要经过研磨过筛达到适合测量的粒度,混匀用于分析测试。

样品分析测试是在中国地质科学院地球物理地球化学研究所进行的,严格按照国家多目标地球化学调查规程,采用多种仪器分析,如X射线荧光光谱(XRF)、等离子体发射光谱(ICP-OES)和等离子体质谱(ICP-MS)等,测得土壤样品中72种元素的含量,笔者只研究其中的重金属元素Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn及类金属As等对人体有害的微量元素。

2.3 数据分析

将数据整理汇总,从取得的远离污染源的山区样品中选取41个作为该地区的背景值,计算其平均值和标准偏差,得出研究地区的背景值的范围(表1)。

用ArcGIS软件将研究地区数字化做出采样点分布图(图2)。利用Surfer软件做出各元素的分布图。土壤元素的标准值选择为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值,即土壤环境质量三级标准(表2)。

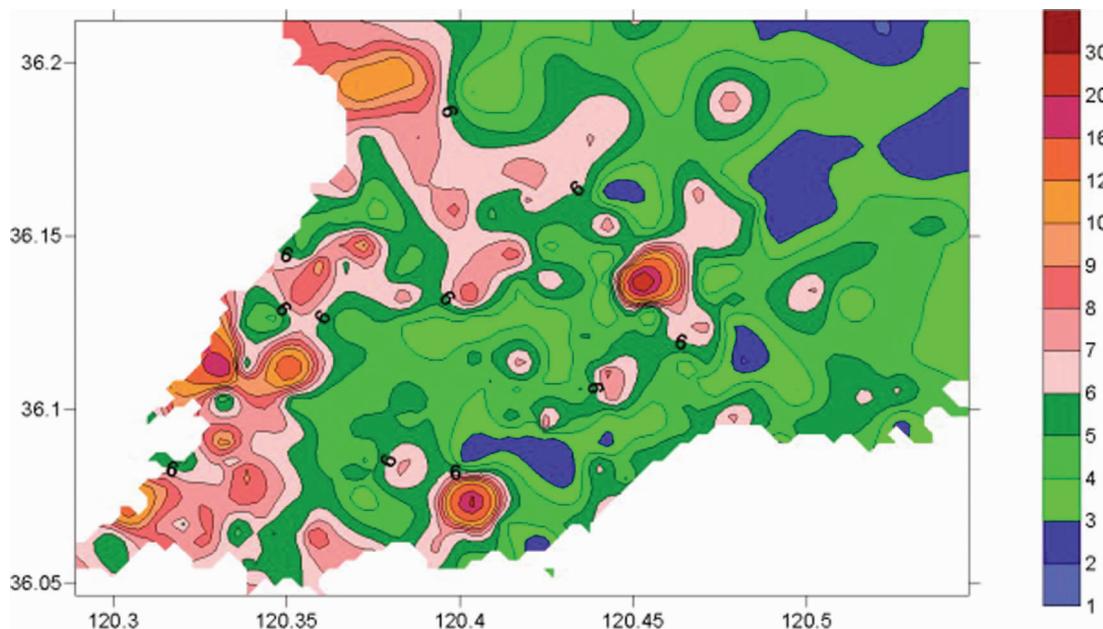
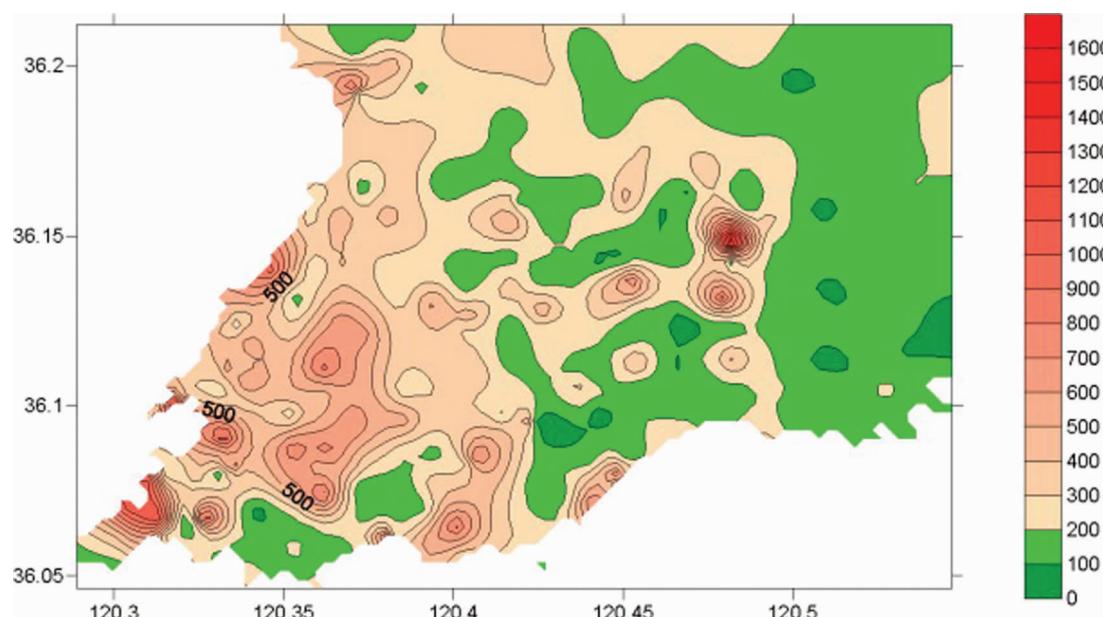
(1)As以As为主典型矿物有毒砂(FeAsS)、硫磺(AsS)、雌黄(As₂S₃)、信石(As₂O₃)、红砷镍矿(NiAs)及辉钴矿(CoAsS)。As为微量元素的主矿物是长石、磁铁矿、钛铁矿、磷灰石以及硫化物如黄铁矿、方铅矿和闪锌矿^[6]。土壤中的As来源可分为自然

表1 重金属元素背景值分析
Table 1 Analysis of the background values of heavy metals

元素	平均值	标准偏差	范围
As(μg/g)	3.6	0.9	1.8~5.4
Cd(ng/g)	130	30	70~190
Cr(μg/g)	31	9	13~49
Cu(μg/g)	13.2	3.6	6.0~20.4
Ni(μg/g)	12.3	3.8	4.7~19.9
Pb(μg/g)	31	6	19~43
Zn(μg/g)	69	14	41~97

表 2 土壤环境质量标准值三级标准 ($\mu\text{g/g}$)Table 2 Third-class quality standard of the soil environment ($\mu\text{g/g}$)

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
三级标准	≤ 40	≤ 1.0	≤ 300	≤ 400	≤ 200	≤ 500	≤ 500

图 3 青岛地区 As($\mu\text{g/g}$)元素含量分布Fig.3 Distribution of the As content ($\mu\text{g/g}$) in the Qingdao area图 4 青岛地区 Cd($\mu\text{g/g}$)元素含量分布Fig.4 Distribution of the Cd content ($\mu\text{g/g}$) in the Qingdao area

源和人为源, 前者主要是指地质岩石中的含 As 矿物, 后者主要来自农药、化肥和矿山冶炼^[7]。As 元素在青岛地区的分布见图 3。

研究区 As 元素的背景值范围是 1.8~5.4 $\mu\text{g/g}$, 中值 5.3 $\mu\text{g/g}$, 平均值 5.7 $\mu\text{g/g}$, 平均值接近背景值, 说明研究区内 As 元素的含量受人为影响不大。As 元素的标准值是 40 $\mu\text{g/g}$, 测得的所有样品 As 含量值都小于 40 $\mu\text{g/g}$ 。由图 3 可以看出, 西部沿海、南部居民区及中部部分地区 As 元素的含量相对较高, 而东部山区 As 元素的含量适中, 在背景值范围内。研究区的西部沿海主要是铁路、码头、化工厂、发电厂集中的地区, 西南部是老居民区用煤取暖所致, 中部是农田集中的地方, 与农药化肥的施用有关。

(2) Cd 自然界中没有单独的 Cd 矿藏, Cd 是铅锌矿、铜铅锌矿的伴生元素。人类对含 Cd 矿物的开采、冶炼是引起土壤镉污染的重要原因之一; 此外煤、原油中含有微量的 Cd, 在燃烧过程中可以释放到大气中, 最终沉入土壤; 农业施肥所用的过磷酸钙、混合磷肥和污泥中也含有程度不等的 Cd^[7]; 轮胎的磨损也会造成 Cd 含量的增加。研究区 Cd 元素的分布见图 4。

研究区 Cd 的背景值范围是 70~190 ng/g , 中值 239 ng/g , 平均值 302 ng/g 。Cd 元素的标准值是 1.0 $\mu\text{g/g}$ (即 1000 ng/g), 所测得的样品有 7 个(占总样品数的 2.2%)超过标准值。由图 4 可以看出, 西部道路密集的地区 Cd 的含量较高, 道路交通是重要来源, 而东部山区及公园处 Cd 含量较低, 基本接近背景值范围。Cd 含量较高的有 22 号五号码头附近 1214 ng/g , 95 号道路交界处 1620 ng/g 。由此可见, Cd 元素在该地区的含量受交通影响较大。

(3) Cr Cr 是广泛存在于环境中的元素, 在一般土壤中都含有一定量的 Cr, 但是, 土壤中 Cr 含量过高就会对植物及其他生物造成危害^[7]。含 Cr 的典型矿物有铬铁矿 (FeCr_2O_4) 和赤铅矿 (PbCrO_4), 辉石、闪石、云母、石榴石和尖晶石也含有微量的 Cr。土壤中 Cr 的来源有母岩的风化, Cu 的熔炼, 天然气、石油和煤的燃烧及电镀、燃料、制药、皮革等铬化物制造业排放的“三废”^[6,7]。通常认为 Cr^{3+} 是相对没有危害的, 而 Cr^{6+} 有很高的毒性, 一些 Cr^{6+} 化合物是致癌物质。 Cr^{6+} 比 Cr^{3+} 更不稳定, 一般在几星期内可转化为 Cr^{3+} 。Cr 元素的分布见图 5。

研究区 Cr 元素背景值范围为 13~49 $\mu\text{g/g}$, 中

值 42 $\mu\text{g/g}$, 平均值 54 $\mu\text{g/g}$, 平均值接近背景值, 多数区域的 Cr 元素含量在背景值范围内, 所以研究区内 Cr 元素含量受人为影响不大。Cr 元素的标准值是 300 $\mu\text{g/g}$, 有 3 个样品(占总样品数的 0.9%)超过标准值。较高值有 20 号八号码头院内 744 $\mu\text{g/g}$, 22 号五号码头 921 $\mu\text{g/g}$, 49 号加油站附近 306 $\mu\text{g/g}$, 且码头附近集中了发电厂、污水处理厂、纺织厂、机电商厂等工业用地。由此可见, 这些地区 Cr 元素的高含量是由工业活动引起的。

(4) Cu Cu 是生物必需的营养元素, 适量的 Cu 对人和动植物都是有益的, 但过量的 Cu 对生物的生长发育造成危害^[7]。大部分铜矿是硫化物和相关的化合物, 岩浆岩中许多重要的铜矿的沉积与辉长岩和玄武岩有关, 从更小的范围来说, 许多铜沉积物与闪长岩、二长岩、安山岩、花岗岩和花岗闪长岩直接相关^[8]。土壤中的 Cu 主要来源于含铜矿的开采和冶炼厂“三废”的排放, 含 Cu 农业化学物质(含铜杀菌剂和化肥)和有机肥(污泥、猪粪、厩肥和堆肥)的施用^[9], 以及交通污染中刹车圆盘和发动机的磨损。Cu 元素的分布见图 6。

研究区 Cu 元素的背景值范围是 6.0~20.4 $\mu\text{g/g}$, 中值 28.0 $\mu\text{g/g}$, 平均值 55.0 $\mu\text{g/g}$ 。Cu 元素的标准值是 400 $\mu\text{g/g}$, 研究样品中有 2 个(占总样品数的 0.6%)超过了标准值。东部山区以及公园处 Cu 元素的含量都在背景值及其附近, 西部人类活动较多的地区含量稍高, 且 8 号渔船修造厂含 Cu 2528.5 $\mu\text{g/g}$, 22 号五号码头附近含 Cu 1364.8 $\mu\text{g/g}$ (图 6)。由此可见, Cu 元素的含量受人为活动尤其是道路交通的影响。

(5) Ni Ni 不仅存在于苏长岩和橄榄岩的硫化矿内, 而且可以进入到这些岩石的硅酸盐矿内, 还存在于岩浆岩的铁镁硅酸盐矿内, 尤其是在橄榄石和辉石中^[9]。大多数 Ni 在土壤中的存在形式是 Ni^{2+} , 镍沉积物多是镍的铁酸盐 (NiFe_2O_4)^[10]。Ni 污染来源于工业污染和矿山开采^[7]。污水中含有大量的 Ni, 用污水灌溉也会导致 Ni 在表层土聚集。Ni 元素的分布见图 7。

研究区 Ni 元素的背景值范围是 4.7~19.9 $\mu\text{g/g}$, 中值 16.0 $\mu\text{g/g}$, 平均值 17.3 $\mu\text{g/g}$, 多数地区的 Ni 含量都在背景值范围内, 人类活动对 Ni 在土壤中的含量影响不大。Ni 元素的标准值为 200 $\mu\text{g/g}$, 所有样品的 Ni 含量都低于这一标准值。少数居民

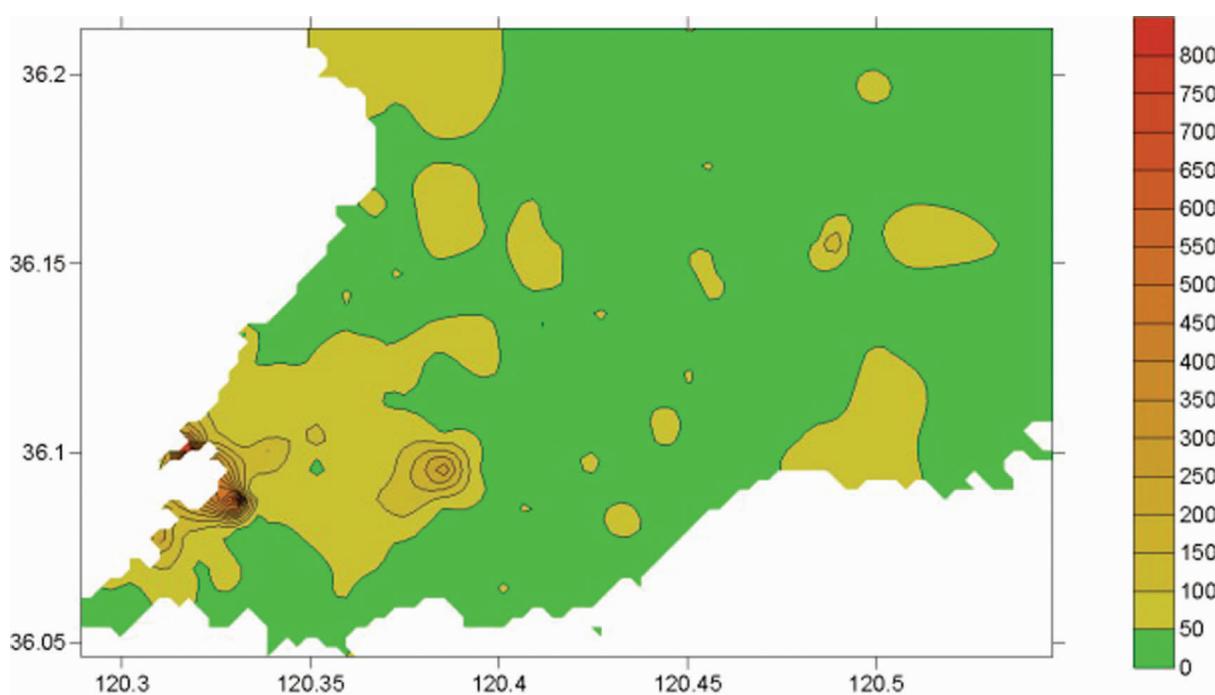


图 5 青岛地区 Cr($\mu\text{g/g}$)元素含量分布
Fig.5 Distribution of the Cr content ($\mu\text{g/g}$) in the Qingdao area

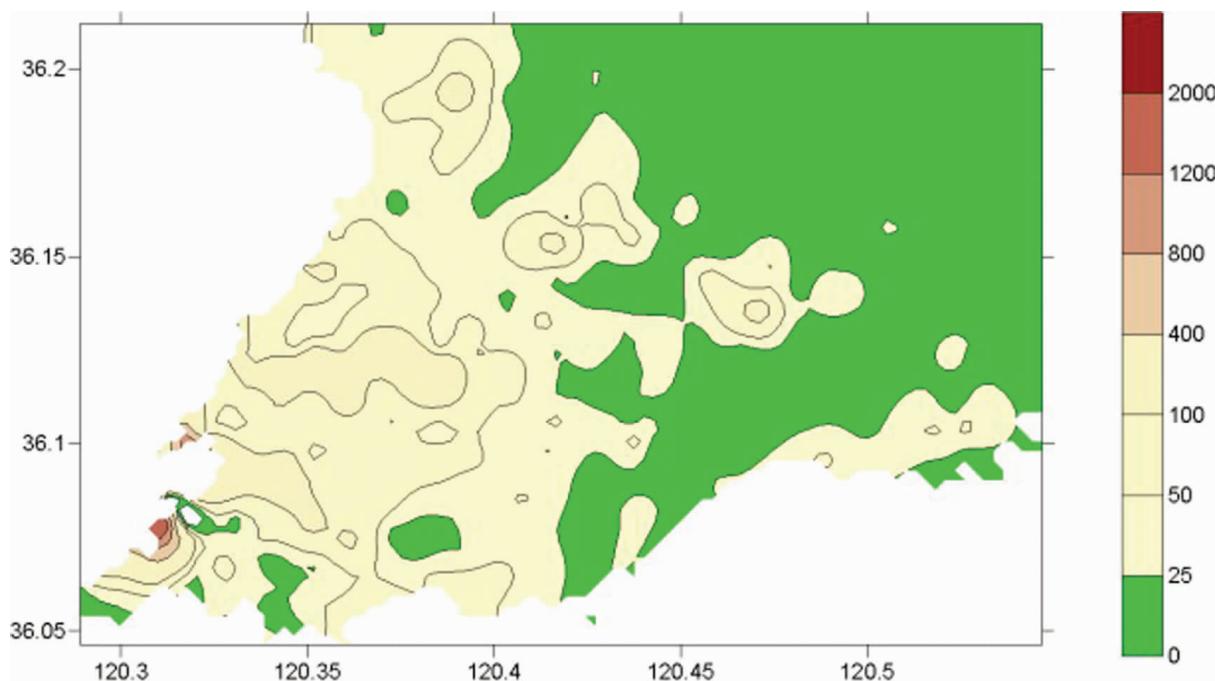


图 6 青岛地区 Cu($\mu\text{g/g}$)元素含量分布
Fig.6 Distribution of the Cu content ($\mu\text{g/g}$) in the Qingdao area

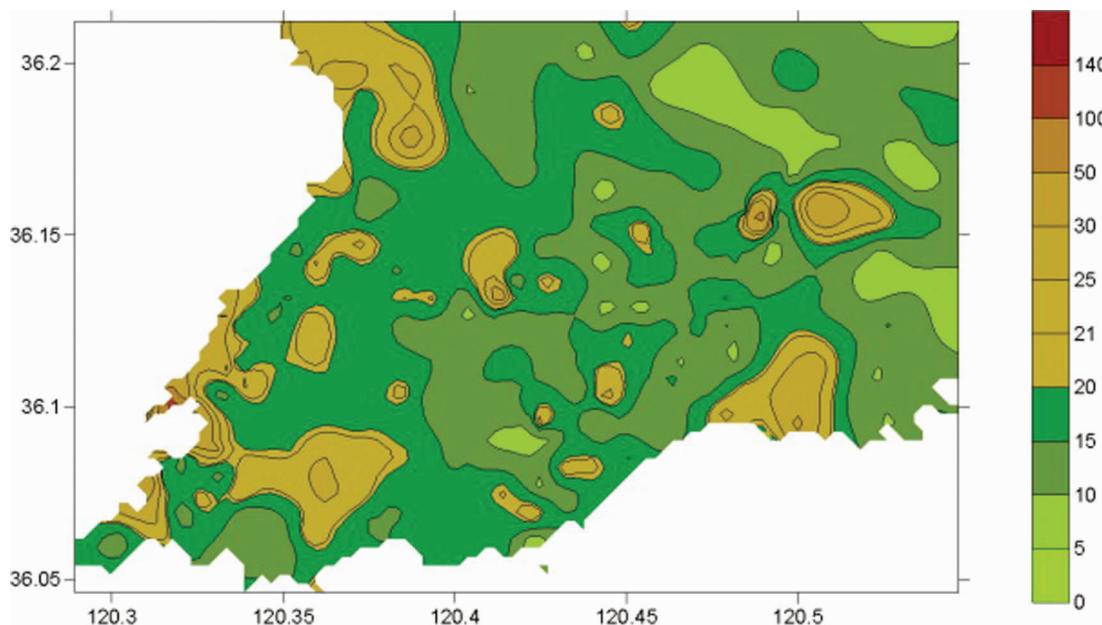


图 7 青岛地区 Ni($\mu\text{g/g}$)元素含量分布
Fig.7 Distribution of the Ni content ($\mu\text{g/g}$) in the Qingdao area

区 Ni 含量稍高,与生活污水及工业废水有关,最大值是 23 号军营附近达到 $142.5 \mu\text{g/g}$ 。

(6) Pb Pb 对动植物都是有毒的。无机铅多数是+2 价氧化态, Pb^{2+} 盐不溶于水,除了醋酸铅盐、氯酸铅盐和亚氯酸铅盐。有机铅如四甲基铅和四乙基铅在含铅汽油中用作抗爆剂^[1]。以 Pb 为主的典型矿物有方铅矿(PbS)、硫酸铅矿(PbSO_4)、铅矿(PbCO_3)和红丹(Pb_3O_4),含有微量铅的矿物有钾长石、斜长石、云母、锆石和磁铁矿^[3]。土壤中的 Pb 主要来源于大气沉降,含铅汽油的使用及电池、颜料、稳定器、塑料制品、弹药、特殊合金和焊接等工业中的应用^[2]。Pb 元素的分布见图 8。

研究区 Pb 元素的背景值范围是 $19\sim43 \mu\text{g/g}$, 中值 $46 \mu\text{g/g}$, 平均值 $62 \mu\text{g/g}$, 平均值与背景值差别不大。Pb 元素的标准值是 $500 \mu\text{g/g}$, 所有样品的 Pb 含量都低于这一标准值。从图中可以看出,东部山区及南部沿海的部分绿化带 Pb 的含量在背景值范围内,西部尤其是沿海地区由于铁路、高速路、码头及工业区的影响 Pb 含量较高,6 号军工厂附近 $435 \mu\text{g/g}$,8 号渔船修造厂 $382 \mu\text{g/g}$,16 号货运站附近 $472 \mu\text{g/g}$ 。可见,Pb 元素含量受工业、交通的影响。

(7) Zn Zn 对动植物是非常重要的元素,毒性很低,但铬酸锌盐和砷酸锌盐是致癌物质,这主要是由这些盐中的铬和砷导致的^[1]。含锌的典型矿物有闪锌矿(ZnS)、纤维锌矿(ZnS ,六边形)、菱锌矿(ZnSO_4)和红锌矿(ZnO),辉石、闪石、云母、石榴石和磁铁矿中含有微量锌^[6]。土壤中的 Zn 主要来源于含锌工业如电镀、合金、橡胶工业、颜料、玻璃、塑料、电池和木材防腐剂等工业“三废”的排放、金属腐蚀和轮胎的磨损。Zn 元素分布见图 9。

研究区内 Zn 元素的背景值为 $41\sim97 \mu\text{g/g}$, 中值 $106 \mu\text{g/g}$, 平均值 $201 \mu\text{g/g}$, 平均值与背景值相差较大。Zn 元素的标准值是 $500 \mu\text{g/g}$, 所测样品中有 18 个样品(占总样品数的 5.6%)超过这一标准值。西部公路、铁路、工业集中的地区及南部居民区 Zn 含量相对较高,22 号五号码头附近 $1818 \mu\text{g/g}$,30 号发电厂 $1626 \mu\text{g/g}$,36 号学校附近路旁 $2893 \mu\text{g/g}$,61 号海尔信息产业园附近靠近张村河 $3761 \mu\text{g/g}$,541 号居民区路旁 $1636 \mu\text{g/g}$ 。可见,含 Zn 高的地区是工业、交通密集处及人类活动频繁处。

综上所述,青岛地区重金属含量较高的地区有以下 14 个点,6 号军工厂附近、8 号渔船修造厂、9 号商业街银行旁、16 号货运站附近、20 号八号码头

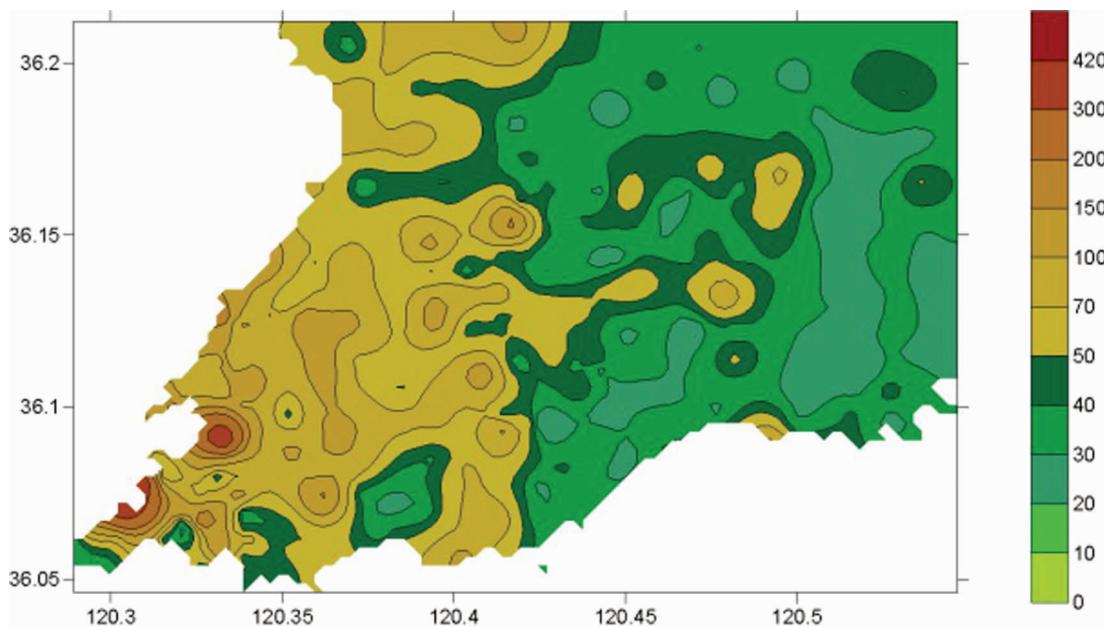


图 8 青岛地区 $\text{Pb} (\mu\text{g/g})$ 元素含量分布
Fig.8 Distribution of the $\text{Pb} (\mu\text{g/g})$ content in the Qingdao area

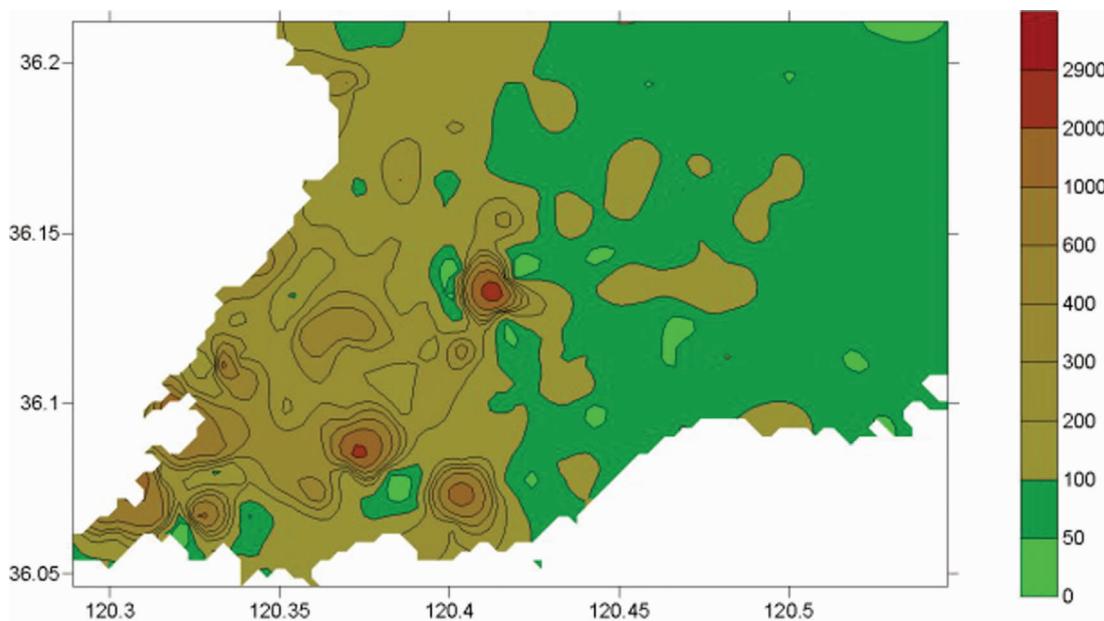


图 9 青岛地区 $\text{Zn} (\mu\text{g/g})$ 元素含量分布
Fig.9 Distribution of the Zn content ($\mu\text{g/g}$) in the Qingdao area

院内、22 号五号码头附近、23 号军营附近、30 号发电厂、36 号学校附近路旁、49 号加油站附近、61 号海尔信息产业园附近靠近张村河、95 号道路交界

处、541 号居民区路旁、545 号居民区附近利用地累积指数法和富集因子法对这 14 个点的土壤重金属污染进行有效的综合评价。

地累积指数(I_{geo})法^[13]是德国海德堡大学沉积物研究所的科学家 Muller 在 1969 年提出的,它是研究水环境沉积物中重金属污染程度的定量指标。广泛用于人为活动产生的重金属对土壤污染的评价。

其计算公式如下: $I_{geo} = \log \frac{C_n}{1.5B_n}$

式中, C_n —元素n在沉积物中的实测含量;

表 3 地累积指数污染评价标准

Table 3 Standard of contamination evaluation by geoaccumulation indices

地积累指数	I_{geo}	地积累指数分级	污染程度
I_{geo}	≥ 5	6	极重污染
$4 \leq I_{geo}$	< 5	5	重污染—极重污染
$3 \leq I_{geo}$	< 4	4	重污染
$2 \leq I_{geo}$	< 3	3	中污染—重污染
$1 \leq I_{geo}$	< 2	2	中污染
$0 \leq I_{geo}$	< 1	1	无污染—中污染
I_{geo}	< 0	0	无污染

B_n —粘质沉积岩(普通页岩)中该元素的地球化学背景值,有时也采用当地无污染区该元素含量作为背景值;

常量 1.5 是为消除各地区差异可能引起背景值的变动转换系数。

沉积物重金属地累积指数分级与污染程度之间的相互关系见表 3。

富集因子是评价人类活动对土壤中重金属富集程度影响的参数^[14],为了减少采样和制样过程中人为影响以及保证各指标间的可比性与等效性,以参比元素为参考标准,对测试样品中元素进行归一化处理。参比元素要求不易受所在环境与分析测试过程的影响,性质比较稳定。常用的参比元素为 Sc、Mn、Ti、Al、Fe、Ca^[4,15]。本文选择 Fe 作为参比元素,主要考虑 Fe 在地壳中丰度高,占地壳元素总量的 4.75%,在中性和碱性环境中 Fe 的溶解度低,不易淋溶迁移,生物利用度也低,性质较为稳定。从实地测试结果看,Fe 含量是所有测试指标中最稳定的。富

集因子的数学表达式为^[4,15]:

$$EF = \frac{\frac{C_n(\text{sample})}{C_{ref}(\text{sample})}}{\frac{B_n(\text{background})}{B_{ref}(\text{background})}}$$

式中,EF—重金属在土壤中的富集系数;

$C_n(\text{sample}), B_n(\text{background})$ —某元素在测试区和

表 4 富集因子的污染评价标准

Table 4 Standard of contamination evaluation by the enrichment factor

富集因子EF	重金属污染程度
$EF < 2$	无污染—轻微污染
$2 \leq EF < 5$	中污染
$5 \leq EF < 20$	重污染
$20 \leq EF < 40$	严重污染
$EF \geq 40$	极重污染

参照区浓度;

$C_{ref}(\text{sample}), B_{ref}(\text{background})$ —参比元素在测试区和参照区浓度。

Sutherland(2002)根据富集因子将重金属污染分为 5 个级别(表 4)。 $EF > 1$,说明该元素相对富集受到人为活动的影响; $EF \approx 1$,则该元素来源于地壳风化,由此可评价某种污染源的贡献率并获得某地区元素的富集程度与污染状况。

计算所得各点的 I_{geo} 和 EF 值见表 5。

由表 3、4 与表 5 对比可以看出, I_{geo} 与 EF 评价结果(污染等级)基本一致。结果见表 6。

3 结 论

在所研究的青岛地区,人类活动导致表层土壤中元素 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量的增加,而元素 As、Cr 和 Ni 是地质起源,但也会受到人类活动的影响。

研究区的西部沿海主要是铁路、码头、化工厂、发电厂集中的地区,西南部是旧居民区用煤取暖所致,中部是新建居民区及农田集中的地方,东部为山区。

表 5 计算所得的 14 个采样点的地累积指数 I_{geo} 和富集因子 EF 值
**Table 5 Geoaccumulation indexes (I_{geo}) and enrichment factor (EF) values
of the 14 sampling sites**

采样点	As		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	I_{geo}	EF	I_{geo}	EF	I_{geo}	EF	I_{geo}	EF	I_{geo}	EF	I_{geo}	EF	I_{geo}	EF
6	1.4	3.5	2.5	7.5	0.5	2.0	4.0	20.9	0.6	2.0	3.2	12.5	3.2	12.5
8	0.8	1.8	2.5	5.4	2.6	6.1	7.0	126.6	1.2	2.2	3.0	8.1	3.8	13.6
9	0.5	1.5	2.5	6.5	0.9	2.1	2.9	8.6	0.5	1.6	1.9	4.2	3.2	10.1
16	1.1	2.2	2.4	5.6	1.0	2.1	2.8	7.2	0.3	1.3	3.3	10.6	2.5	6.1
20	0.7	1.1	1.7	2.1	4.0	10.8	2.7	4.4	0.8	1.2	2.3	3.3	3.3	6.6
22	0.9	1.8	2.6	6.1	4.3	19.3	6.1	67.0	2.9	7.5	2.0	3.8	4.1	17.1
23	0.8	1.9	0.7	1.8	1.9	4.0	2.4	5.7	0.8	1.8	1.0	2.1	2.1	4.5
30	1.8	4.0	1.7	3.8	1.1	2.4	2.5	6.8	0.9	2.2	1.5	3.3	4.0	18.4
36	-0.6	0.8	1.0	2.4	1.6	3.5	1.6	3.6	0.4	1.6	1.0	2.4	4.8	33.3
49	-0.2	1.5	1.5	5.0	2.7	11.3	1.8	6.1	-0.1	1.6	0.8	2.9	0.9	3.3
61	-0.1	1.2	0.6	2.1	0.3	1.6	1.7	4.5	1.1	3.0	1.0	2.7	5.2	49.6
95	0.1	1.7	3.1	13.0	-0.1	1.5	-0.4	1.2	-0.3	1.3	-0.6	1.0	-0.8	0.9
541	2.1	7.6	1.2	4.0	-0.3	1.4	1.1	3.8	-0.2	1.5	0.7	2.7	4.0	27.2
545	-0.4	0.9	0.9	2.1	-0.3	1.0	1.1	2.6	-0.1	1.1	1.1	2.4	1.8	3.9

注: 地质累积指数所用的背景值为表 1 计算所得的背景值; 富集因子中的参比元素选用 Mn 元素, 背景值也采用表 1 提供的数值。

表 6 14 个采样点的污染等级
Table 6 Pollutant classes of the 14 sampling sites

采样点	无污染—中污染	中污染	重污染	严重污染	极重污染
6 号军工厂附近		As、Cr、Ni	Cd、Pb、Zn	Cu	
8 号渔轮修造厂		As、Ni	Cd、Cr、Pb、Zn	Cu	
9 号商业街银行旁	As、Ni	Cr、Pb	Cd、Cu、Zn		
16 号货运站附近	Ni	As、Cr	Cd、Cu、Zn	Pb	
20 号八号码头附近	As、Ni	Cd、Cu、Pb	Cr、Zn		
22 号五号码头附近	As	Pb	Cd、Cr、Ni、Zn	Cu	
23 号军营附近	As、Cd、Ni	Cr、Pb、Zn	Cu		
30 号发电厂内		As、Cd、Cr、Ni、Pb	Cu、Zn		
36 号学校路旁	As、Ni	Cd、Cr、Cu、Pb	Zn		
49 号加油站附近	As、Ni	Cd、Pb、Zn	Cr、Cu		
61 号海尔信息产业园附近	As、Cr	Cd、Cu、Ni、Pb		Zn	
95 号道路交界处	As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn		Cd		
541 号居民区路旁	Cr、Ni	Cd、Cu、Pb	As	Zn	
545 号居民区附近	As、Cr、Ni	Cd、Cu、Pb、Zn			

各重金属元素含量的分布总趋势是西南部及南部沿海较高, 中部次之, 东部基本在背景值范围内。

研究区 As、Cr、Ni 元素的含量受人为影响不大, 测得的所有样品的含量值基本都小于在标准值范围内, 研究区不受 As 污染, 仅五号码头附近的样品 Ni 元素重污染, Cr 元素重污染的地区在工厂及码头附近。

Cd、Cu、Pb、Zn 元素的含量受人为影响较大, 元素含量的平均值与背景值相差较大, 西部地区 Cd、Cu、Pb、Zn 元素的含量较高, 而东部山区及公园处含量较低, 基本接近背景值范围。Cd、Cu 元素的含量受道路交通的影响。Pb 元素含量受工业、交通的影响, 含 Zn 高的地区是工业区、居民区及交通密集处等人类活动频繁处。

综上所述,青岛地区元素As、Ni和Pb含量都在国家规定的土壤环境质量三级标准的标准值以下,元素Zn、Cu、Cr和Cd的最大值分别是其标准值的7.5、6.3、3.1和1.6倍。西部沿海尤其是五号码头附近重金属含量较高,其中元素Cd、Cr、Ni和Zn都是重污染;渔轮修造厂附近元素Cu和Hg极重污染,Cd、Cr、Pb和Zn重污染。南部沿海香港中路商业集中的地区As和Zn重污染。中部海尔工业园附近(张村河沿岸)元素Zn极重污染。东部地区重金属含量基本都在背景值范围内,不受重金属污染。可见,青岛地区重金属污染主要是由人为活动引起的。

参考文献(References):

- [1] 朱立新,马生明,王之峰.城市环境地球化学研究新进展[J].物探与化探,2004,28(2):95~98.
Zhu Lixin, Ma Shengming, Wang Zhifeng. New advances in the study of urban environmental geochemistry [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2004, 28 (2):95~98 (in Chinese with English abstract).
- [2] 赵琦.成都市多目标地球化学调查和双层采样的效果[J].中国地质,2002,29(2):186~191.
Zhao Qi. Multi-target geochemical survey and results of double-layer sampling in Chengdu City[J]. Geology in China, 2002, 29(2): 186~191(in Chinese with English abstract).
- [3] 廖启林,金洋,吴新民,等.南京地区土壤元素的人为活动环境富集系数研究[J].中国地质,2005,32(1):141~147.
Liao Qilin, Jin Yang, Wu Xinmin, et al. Artificial environmental concentration coefficients of elements in soils in the Nanjing area [J]. Geology in China, 2005, 32(1):141~147(in Chinese with English abstract).
- [4] Rubio B. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(11):968~980.
- [5] 滕彦国,倪师军,林学钰,等.城市环境地球化学研究综述[J].地质论评,2005,51(1):64~76.
Teng Yanguo, Ni Shijun, Lin Xueyu, et al. Review on urban environment geochemistry [J]. Geological Review, 2005,51 (1):64~76(in Chinese with English abstract).
- [6] Reimann C, Caritat P. Chemical Elements in the Environment[M]. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998,398pp.
- [7] 王济,王世杰.土壤中重金属环境污染元素的来源及作物效应[J].贵州师范大学学报,2005, 23(2):113~120.
Wang Ji, Wang Shijie. The sources and crops effect of heavy metal elements of contamination in soil [J]. Journal of Guizhou Normal University(Natural Sciences), 2005, 23(2):113~120(in Chinese with English abstract).
- [8] Tijhuis L, Brattli, B, Saether O M. A geochemical survey of topsoil in the city of Oslo, Norway [J].Environmental Geochemistry and Health, 2002, 24:67~94.
- [9] Vogt J H L. Nickel in igneous rocks, Economic Geology [M]. The Economic Geology Publishing Company, New Haven, Connecticut, 1923, 18:307~353.
- [10] McGrath S P. Heavy Metals in Soils [M]. Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK,1995, 152, 368.
- [11] Friberg L T. Nordberg G F, Vouk V B. Handbook on the Toxicology of Metals, Vol. I and II , 2nd edn, Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford 1986.,
- [12] Bjørntomt A. Christiansen J V, Maldum K O. Materialsremanalyse av Bly, SFT, Rapport 92:07, Oslo, 1992:64(in Norwegian).
- [13] 李娟娟,马金涛,楚秀娟,等.应用地积累指数法和富集因子法对铜矿区土壤重金属污染的安全评价[J].中国安全科学学报,2006, 16(12):135~140.
Li Juanjuan, Ma Jintao, Chu Xiujuan, et al. Application of Index of geo-accumulation and enrichment factor in safety assessment of heavy-metal contamination in soil of copper refining[J]. China Safety Science Journal (CSSJ), 2006, 16(12):135~140(in Chinese with English abstract).
- [14] 滕彦国,庹先国,倪师军,等.攀枝花工矿区土壤重金属人为污染的富集因子分析[J].土壤与环境,2002, 11(1):13~16.
Teng Yanguo, Tuo Xianguo, Ni Shijun, et al. Application of an enrichment factor in determining anthropogenic pollution of heavy metal in topsoil[J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11 (1):13~16(in Chinese with English abstract).
- [15] Loska K. Metal contamination of farming soils affected by industry [J]. Environment International, 2004, 30:159~165.

Environmental geochemistry of heavy metals in urban soils of Qingdao City

Yao De, Sun Mei, Yang Fu-gui, Jiang Heng-yi, Li Gong-sheng, Ding Chun-xiao

(Institute of Environmental Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: In order to study the environmental geochemical characteristics of urban soils in Qingdao, the authors carried out an extensive soil geological survey in the Shinan, Shibeい, Sifang, Licang and Chengyang districts of Qingdao City. A total of 319 surface soil samples (at 0–10 cm depth) were taken with a density of 1 sample per 1 km². The concentrations of 72 elements in the soil samples were determined with several analytic instruments including XRF, ICP–OES, ICP–MS and so on. This paper only discusses the heavy metals As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, as well as the metalloid As. Study indicates that human activities lead to the increase of concentrations of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in topsoils. As, Cr and Ni are mostly of geologic origin, but they are also affected by anthropogenic activity. The concentration of Zn varies more greatly than those of other elements. The increase of Zn concentrations is caused by heavy industrial operations and traffic in areas where human activities are frequent.

Key words: environmental geochemistry; urban soils; heave metals; pollution

About the first author: YAO De, male, born in 1962, Professor of applied geochemistry in Shandong University of Technology; E-mail: yaode@sdut.edu.cn.