区域尺度土壤环境地球化学基线估算方法及其应用研究

章海波,骆永明^{*}

(中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室,土壤与环境生物修复研究中心,南京 210008) 摘要:区域土壤环境地球化学基线可为区域尺度地球表层系统中物质变化提供丰富的数据信息,并可据此评价自然和人为活 动对土壤环境中化学物质浓度变化的影响.本研究以长江、珠江三角洲地区 As、Cd、Hg、Pb、Se 等 10 种微量元素的土壤环境地 球化学基线为例,探讨了运用累积频率曲线法和土壤面积加权平均法分别估算了不同类别土壤和整个区域土壤的环境地球 化学基线,取得了较为一致的结果.并通过基线比较反映地球化学富集作用和人为活动对土壤环境中微量元素积累与污染的 影响.较为典型的是近 20 年来珠江三角洲地区农业土壤中 Cd 由过去 0.035 mg/kg增加到目前的 0.13 ~ 0.22 mg/kg,Hg 也由 过去的 0.045 mg/kg增加到目前的 0.15 mg/kg左右,区域化污染趋势已经显现. 关键词:长江三角洲;珠江三角洲;土壤环境地球化学基线;基准;土壤背景

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1607-07

Researches on the Estimate Methods and Applications of Soil Environmental Geochemical Baseline at a Regional Scale

ZHANG Hai-bo , LUO Yong-ming

(Soil and Environment Bioremediation Research Center, Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Regional soil environmental geochemical baseline is a base tool for studying material changes in the earth surface system at a regional scale as well as for the assessment of natural and human activities impacts on the changes of chemical elemental contents in the soil environment. We choose the Yangtze River Delta (YRD) region and Pearl River Delta (PRD) region as cases to estimate the regional soil environmental geochemical baseline of ten trace elements including As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Se. Two methods including cumulative distribution frequency (CDF) and average estimation based on weighted soil area were applied to estimate the baseline of different soil categories at a regional scale and the whole region, respectively. A consistent result was obtained based on the two methods, implying the feasibility of the methods for baseline estimation. The estimated baselines were further used to assess the impacts on accumulation and contamination of trace elements caused by geochemical enrichment and human activities in YRD and PRD regions. For the instance of PRD region, Cd level has increased from 0.035 mg/kg to 0.13-0.22 mg/kg and Hg level has increased from 0.045mg/kg to 0.15mg/kg by compared the baselines to soil environmental background levels investigated 20 years ago. Such a change implies a typical trend of heavy metal contamination in soil at a regional scale.

Key words: Yangtze River Delta region; Pearl River Delta region; soil environmental geochemical baseline; benchmark; soil background

尽管人类的工农业活动使土壤污染有所加剧, 对于土壤微量元素(或重金属元素)的污染而言,局 部的点源污染会使其周围环境中的含量急剧上升, 但影响范围却非常有限^[1].因此,成土母质、土壤生 物地球化学作用等直接决定区域土壤微量元素的含 量及其分布规律.区域土壤微量元素的地球化学研 究资料对土壤环境质量的动态变化研究、地球化学 灾害的预测都具有重要意义^[2],而环境地球化学基 线(environmental geochemical baseline)可为区域尺 度地球表层系统中化学元素自然变化提供丰富的信 息,并可据此评价自然和人为的环境影响,其中最重 要的是评价社会经济发展变化后表生环境中化学物 质浓度变化及环境影响^[3].估算区域环境地球化学 基线的方法有累积频率曲线(CFD)法、参考因子标 准化方法和地层比较法等.但也有研究者认为地层 比较法事实上忽视了成土过程中元素自然的生物地 球化学过程^[4].累积频率曲线是用来展示元素地球 化学分布情况最为理想的方式之一.它最初是由 Tennant等^[5]和 Sinclair^[6]引进到地球化学的探矿研 究中,后来也有学者将它运用到地球化学基线的预 测中^[3,4].CDF 曲线的一个最大优点是可以直观地 在图上看到每一个数据,并且对反映异常值较为敏 感^[4].此外,针对土壤环境地球化学基线,也有地区

收稿日期:2009-09-21;修订日期:2009-11-08

基金项目:国家自然科学基金项目(40901152);国家重点基础研究 发展规划(973)项目(2002CB410810)

作者简介:章海波(1977~),男,博士,主要研究方向为区域土壤环 境质量与风险评估.

^{*} 通讯联系人, E-mail:ymluo@mail.issas.ac.cn

采用基于土壤类型的方法,并根据不同土壤类型所 占面积的比例确定权重系数的办法来确定微量元素 的环境地球化学基线,取得了很好的预测效果^[7].

本研究以近 30 年来我国社会经济快速发展的 长江、珠江三角洲地区为例,通过基于对该地区典型 土壤类型的微量元素土壤环境地球化学基线估算, 探讨土壤环境地球化学基线作为反映出人类活动对 土壤环境影响趋势和程度方面的运用,以期为我国 土壤环境质量标准的建立和区域土壤环境质量的评 价提供科学依据与理论指导.

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

土壤样品采自长江、珠江三角洲地区,主要根据 土壤类型、土地利用方式以及在空间分布上的均匀 性采集.其中长江三角洲地区(长三角)选择黄棕 壤、黄褐土、红壤、水稻土和潮土代表性剖面共 30 个,在代表性剖面周围采集表层(0~20 cm)样品, 共计15个;珠江三角洲地区(珠三角)选择砖红壤、 赤红壤、水稻土、潮土和滨海砂土、滨海沼泽土等代 表性剖面共 30 个,在代表性剖面周围采集表层(0 ~20 cm) 样品,共计78个.所有代表性剖面样品均 根据土壤发生层次采集 2 个地区共计采集土壤样 品 345 个. 样品采集过筛后,采用 HCl-HNO3-HClO4-HF 消解,其中土壤 Cu、Zn、Pb、Cr、Co、Ni 等元素采 用电感耦合等离子体-质谱分析仪(ICP-MS)分析, 土壤 Hg、As、Se 采用原子荧光分析 ,土壤 Cd 采用石 墨炉原子吸收分光光度仪分析;具体的分析方法可 参考文献 [8],数据统计分析与作图采用 SPSS 和 Origin 等常用软件完成.

1.2 土壤面积加权估算法

该方法参考了 Chen 等^[7]在估算美国佛罗里达 州土壤微量元素的地球化学基线时采用的方法,本 研究中采用土壤亚纲面积比例的加权平均来计算. 即:

$$Y_{\rm b}(i) = \sum_{j=1}^{n} X_{(j)} \times \frac{A_{(j)}}{A}$$
(1)

其中 $X_{b}(i)$ 是元素 i 的基线预测值; $X_{(j)}$ 表示土壤类 型 j 中微量元素的平均含量(剔除异常值后); $A_{(j)}$ 表 示土壤类型 j 的面积 A 表示总土壤面积 ,土壤面积 数据来自我国第二次土壤普查的调查结果.

2 结果与讨论

2.1 基于累积频率曲线估算不同类别土壤环境地

球化学基线

运用累积频率曲线(CDF)估算不同类别土壤环 境地球化学基线时,需要结合土壤的类型和土地利 用方式将所有调查数据分为3个子集,分别是自然 土壤(其中长江三角洲地区包括黄棕壤、黄褐土、红 壤等,珠江三角洲地区包括砖红壤和赤红壤)、水稻 土(考虑到水田利用方式)和潮土(考虑到旱作利用 方式). 对处于基线范围内的数据取平均值和 95% 置信区间分别作为基线值和范围^[9].在 CDF 曲线形 式的选择上 // 轴采用了正态分布的概率刻度 ,绝大 多数元素的 x 轴采用了对数刻度,这样既可以保证 高值部分在 γ 轴上得以展开,对曲线的中间部分也 有充分的展现.图1和图2分别是长江三角洲和珠 江三角洲地区 3 个类别土壤 10 个微量元素的 CDF 曲线.从中可以看出,绝大部分元素的曲线并非一条 直线 表明土壤中该元素的来源并不一致.以长三角 自然土壤中的 As 为例,分布概率为 90% 以上的 3 个数据点与其它点明显偏离,含量在30~60 mg/kg 之间,表明可能是人为污染来源的 As,因此在计算 基线的时候应该去掉这3个点的数据.同样可以看 到长三角水稻土中的 Cd 含量分布情况,在分布概 率为 40% 左右存在明显的拐点 点的分布也开始比 较稀疏 但从 40% ~ 98% 之间这段数据的分布仍然 呈现一条直线,表明这部分土壤中 Cd 的来源是一 致,最高含量接近0.3 mg/kg,可能存在外源输入的 Cd. 因此,在确定水稻土 Cd 基线值时,采用分布概 率为 40% 以下的数据点. 有些曲线中的拐点不止一 个,比如珠三角水稻土中的 Hg 含量的分布曲线,在 分布概率不到 10% 的位置有一个较为明显的拐点, 而在80%的位置又有一个明显的拐点.前一个拐点 的含量在 0.03 mg/kg以下,这些点有可能是土壤的 自然背景点,也有可能是检测限附近的数据点[4], 第2个拐点对应的含量大致为 0.3 mg/kg左右,> 0.3 mg/kg的数据含量的数据点较为分散,主要为人 为污染来源的 Hg,因此确定含量在 0.3 mg/kg以下 的这一段为珠三角水稻土 Hg 元素的基线.其他元 素也采用类似的判断方法进行异常点的剔除,并估 算元素的基线.

2.2 基于土壤类型面积加权平均法估算区域土壤 环境地球化学基线

土壤中微量元素含量与土壤类型有密切关系的,但是像长三角、珠三角这些地区的土壤类型种类 繁多,且面积大小不一.因此,如果在估算该地区的 微量元素地球化学基线时直接采用各土壤类型中微



图1 长江三角洲地区土壤微量元素含量的累积频率分布曲线

Fig. 1 CDF curves for concentration distribution of the trace elements in the soils of YRD





由于土壤调查样点数和土壤类型面积资料所限, 本研究中以土壤亚类为基本单元进行统计.由于在调 查样点的设计上并没有遍布到全部的土壤类型,但从 土壤面积的比例看,在长三角基本代表了75.5%的土 壤类型,而在珠三角则代表了95.3%的土壤类型.因 此,基本能够代表这2个地区的主要土壤类型和绝大 部分的土地面积.在用式(1)估算这2个地区的微量 元素地球化学基线之前,对每一个土壤类型中的异常 值采用 Box-plot 法进行剔除.然后采用加权平均计 算,同时也采用非加权平均的方法估算基线以作对 比.在采用加权平均时,由于每一种土壤类型中微量 元素的含量都存在一定程度的变异,因此会使计算的 基线值存在一定的变异,所以本研究采用了蒙特卡罗 的模拟法对整个基线值的不确定性进行估算.首先对

本研究尝试采用土壤面积加权法[式(1)]来估算区

域尺度的土壤环境地球化学基线.

每一个土壤类型中剔除异常值后的微量元素含量进行正态分布检验,如果数据过少,则假设其为正态分布,模拟次数为10000次,模拟结果的均值和95%置信范围分别作为基线均值和范围.

图 3 是 2 个地区采用加权平均和非加权平均估 算的基线值的比较.可以看出,长三角土壤中2种方 法估算得到的基线值差异并不太大,As、Se、Co和 Pb 的加权平均基线预测值要略低于非加权平均的 预测值 而其他元素则要略高于非加权平均的预测 值. 珠三角土壤中 2 种方法的差异非常明显, 加权平 均都要明显地小于非加权平均的预测值 其中 Zn 的 差异最大,达到了20 mg/kg.其原因是盐渍水稻土 和堆叠土这2个土壤的比例很小(其比例分别为 1.4% 和 3.2%) 但 Zn 的含量却要高出其他类型土 壤的数倍 因此在采用非加权平均时 导致对整个区 域基线值的高估.同时也值得注意的是,由于面积比 例较大的土壤类型对整个区域的土壤基线值影响较 大 因此对这些类型的土壤 在采用加权平均预测基 线时 则要求采集更多的样品来减小因为调查不全 面而导致的偏差.



图 3 土壤类型面积加权平均预测微量元素基线值与非加权平均预测基线值的比较 Fig. 3 Comparison between the method of soil type areas weighted average and the method of non weighted average to estimate the geochemical baselines

2.3 基于土壤环境地球化学基线比较的区域土壤 环境质量变化趋势分析

表1 是运用这2 种方法得到的长江、珠江三角 洲地区土壤的环境地球化学基线均值和范围.比较 不同方法得到的基线值可以看出,采用土壤面积加 权法计算得到的整个地区微量元素土壤环境地球化 学基线基本上都落在 CDF 法预测的基线范围内,2 种方法预测的结果比较一致,表明方法的可行性.不 同类别的土壤基线值差别明显,总体上自然土壤要 比耕作土壤的基线值低.但长三角地区土壤中 As、 Pb 和 Se 以及珠三角土壤中的 Se 的基线值在自然 土壤中反而较大,可能是由于铝氧化物对这些元素 的结合富集引起的^[2,10].长三角自然土壤、水稻土 及潮土中基线值相差较大的元素有 Cd、Hg 和 Se;而 珠三角土壤中除 Pb 和 Se 差异较小外,其余 8 种元 素差异都很大,差异最大的是 Cd,其次是 Hg.而微 量元素的土壤环境地球化学基线在区域之间也存 在明显差别.自然土壤中,除 Se 外,长三角地区均 要大于珠三角地区,其中差别较大的有 As 和 Zn 等,这可能是由于土壤风化发育程度的不同而导 致元素在土壤中产生不同程度的富集^[11];水稻土 和潮土中,除Co、Cr和Ni外,其余7种元素都是珠 三角地区大于长三角地区,差异最大的是Cd.一方 面这可能是由于成土母质的差异特别是珠三角的 三角洲沉积物母质在河海共同作用影响下使元素 富集^[12];另一方面也存在由于珠江三角洲高度集 约化的农业活动如施肥等引起的农田土壤重金属 含量的普遍上升^[13]. 近年来,农村地区的重金属冶 炼和电子废弃物粗放式处理也被认为是导致土壤 重金属污染的一个重要原因^[14,15]. 从土壤类型面 积加权方法估算得到的整个地区的基线比较来 看,除 Hg、Pb 和 Se 外,其余 7 种元素的基线均值 均是长三角地区较高,其中差别较大的有 Co、Cr、 Ni 和 Zn.

Table 1 $$ Geochemical baseline predicted by the methods of CDF and soil type area weight average/mg \cdot kg $^{-1}$										
区域	元素	自然土壤		水稻土		潮土		区域土壤		
		均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	
长江三角洲地区	As	11.2	6.5 ~15.9	7.1	3.9 ~ 10.3	8.7	4.7~12.6	9.5	8.1 ~10.9	
	\mathbf{Cd}	0.07	0.02~0.11	0.09	$0.05 \sim 0.12$	0.16	$0.04 \sim 0.27$	0.14	0.10~0.19	
	Co	13.3	4.0 ~22.6	13.7	8.7~18.7	14.4	9.8~19.0	13.6	11.8 ~15.4	
	Cr	58.8	11.0 ~106.6	76.3	48.1 ~104.5	79.2	58.0 ~100.4	77.3	69.4 ~ 85.1	
	Cu	19.8	4.1 ~35.5	27.3	17.3 ~37.3	29.9	11.2 ~48.6	28.3	24.0 ~ 32.5	
	Hg	0.052	0.012 ~0.093	0.1	0~0.25	0.1	0 ~0.22	0.09	0.06~0.13	
	Ni	20.7	4.3 ~37.1	33.0	17.2 ~48.7	34.0	21.7~46.3	31.4	26.8 ~36.0	
	Pb	28.1	18.8 ~37.4	27.3	18.1 ~ 36.5	22.9	14.1 ~31.7	32.2	28.3 ~36.1	
	Se	0.33	0~0.68	0.17	0.03~0.31	0.13	$0.02 \sim 0.24$	0.5	0.42~0.58	
	Zn	64.1	48.9 ~79.3	72.8	43.1 ~102.5	82.6	49.9 ~115.4	86.8	74.6~98.7	
珠江三角洲地区	As	3.8	0 ~ 8.2	11.8	0 ~ 28. 2	8.8	0 ~18.5	8.1	0.5~15.7	
	\mathbf{Cd}	0.03	$0 \sim 0.07$	0.13	0 ~ 0. 33	0.18	$0 \sim 0.42$	0.12	$0 \sim 0.24$	
	Co	2.2	0 ~4.5	9.8	0 ~ 22.68	11.32	0 ~24.7	5.7	0.8 ~10.5	
	Cr	31.0	0 ~79.7	56.7	0.3 ~113.1	35.1	0 ~ 80. 2	41.9	13.0 ~71.0	
	Cu	7.2	0 ~15.2	26.3	0 ~ 58.8	28.0	0 ~69.8	17.1	2.6~31.6	
	Hg	0.039	$0.004 \sim 0.074$	0.12	0 ~ 0. 30	0.12	0 ~ 0. 31	0.1	0.02~0.18	
	Ni	3.0	0 ~ 6.8	22.2	0 ~ 53. 3	20.5	0 ~ 50. 1	10.2	0 ~ 20. 9	
	$^{\rm Pb}$	20.4	0 ~43.9	47.2	15.6 ~78.7	35.5	3.6~67.4	34.3	11.2 ~ 57.8	
	Se	0.53	0.15~0.91	0.38	0.11~0.65	0.32	$0 \sim 0.72$	0.55	0.20~0.89	
	Zn	25.3	0.26~50.3	72.0	0 ~146.8	61.9	0 ~150.5	50.5	17.6 ~84.3	

表 1 CDF 法和土壤面积加权平均法预测的土壤环境地球化学基线 1 /mg • kg $^{-1}$

1) 自然土壤、水稻土、潮土的土壤环境地球化学基线通过 CDF 法得到,区域土壤的土壤环境地球化学基线通过土壤面积加权平均法得到

利用 20 世纪 80 年代全国土壤背景值的调查数 据作为历史背景数据作比较可以看出(表 2),长江 三角洲地区 3 种类别土壤的当前环境地球化学基线 值与过去调查的土壤背景值变化不大,但珠江三角 洲地区土壤中的环境地球化学基线与过去的土壤背 景值比较 除 As 和 Ni 外,其它元素在水稻土中都发 生了较大幅度的增加.其中 Cd 的平均值由过去的 0.035 mg/kg增加到目前的 0.13~0.22 mg/kg,是原

表 2 20 世纪 80 年代长三角和珠三角地区的土壤背景值调查数据 $^{[16]}/mg$ • kg^{-1}

Table 2 Some selected results of the regional soil background investigation conducted in the 1980s/mg • kg ⁻¹									
元素			长三角太湖流域	珠三角地区					
	黄棕壤	红壤	黄红壤	水稻土	灰潮土	赤红壤1)	水稻土	滨海盐土	
As	13.7	10.9	10.0	8.7	7.7	4.30	10.6	11.3	
Cd	0.33	0.06	0.06	0.15	0.29	—	0.035	0.03	
Co	19.5	_	—	12.6	15.5	2.96	4.47	5.9	
Cr	61.6	52.8	44.8	65.5	65.0	7.63	39.6	41.1	
Cu	32.8	15.6	11.4	23.5	26.0	8.82	17.2	9.39	
Hg	0.12	0.08	0.08	0.21	0.17	_	0.045	0.021	
Ni	37.7	18.2	16.5	29.7	26.2	8.87	21.7	21.6	
Pb	25.7	19.7	16.6	21.0	17.9	_	27.8	23.6	
Se	0.2	_	_	_	_	0.37	—	—	
Zn	85.3	42.4	47.0	73.1	82.9	24.4	51.7	43.8	

1) 赤红壤的数据为整个广东地区的平均值[17]

来的 4~7 倍;而 Hg 也由过去的 0.045 mg/kg增加 到目前的 0.15 mg/kg左右,大致为原来的 3 倍.过去 也有一些报道珠江三角洲地区土壤中重金属元素有 普遍超过背景值和国家二级标准的现象,其中是 Cd、Hg 和 Zn 在种植作物的土壤中情况最为严 重^[13,18].但这些研究的比较是在没有去除异常值的 情况下的平均值比较,无法排除由于个别点源的高 污染现象而导致的整个数据集平均值偏高的影响. 通过土壤环境地球化学基线与历史土壤背景的比 较,是在剔除了个别点源的影响后的结果,可真实反 映珠江三角洲地区经过 20 多年的社会经济发展之 后,农业土壤中的重金属元素 Cd、Hg、Pb、Zn 等都有 了不同程度增加,其中 Cd、Hg 和 Zn 的基线水平已 经接近国家土壤质量的二级标准值,要引起重视.

3 结论

累积频率曲线(CDF)法和土壤面积加权平均法 均可用于估算微量元素的区域土壤环境地球化学基 线,并且结果具有较好的一致性,但土壤面积加权平 均法受到代表土壤类型的典型采样点分布及其数量 的影响较大.运用区域土壤环境地球化学基线的比 较可反映地球化学富集作用和人为活动影响对土壤 环境中微量元素积累与污染的影响.通过将土壤环 境地球化学基线与土壤背景的历史值比较还能反映 出近 20 年来珠江三角洲地区农业土壤中 Cd、Hg 和 Zn 等元素的污染趋势和污染程度.

致谢:中国科学院南京土壤研究所龚子同研究 员和杜国华研究员对土壤采样方案给予了技术指 导;李清波博士、黄标研究员、赵永存博士、广东生态 环境与土壤研究所参与和协助了采样工作,在此深 表谢意.

参考文献:

- [1] Zhao Y C , Xu X H , Huang B , et al. Using robust kriging and sequential Gaussian simulation to delineate the copper- and leadcontaminated areas of a rapidly industrialized city in Yangtze River Delta , China [J]. Environmental Geology , 2007 , 52 (7): 1423-1433.
- [2] 周国华,刘占元.区域土壤环境地球化学研究──异常成因 判别・环境质量・污染程度评价的思路与方法[J].物探与

物化,2003,27(3):223-226.

- [3] Darnley A G. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 60: 1-5.
- [4] Reimann C, Garrett R G. Geochemical background—concept and reality [J]. Science of the Total Environment, 2005, 350 (1-3):12-27.
- [5] Tennant C B, White M L. Study of the distribution of some geochemical data [J]. Economic Geology, 1959, 54: 1281-1290.
- [6] Sinclair A J. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1974 3:129-149.
- [7] Chen M, Ma L Q, Harris W G, et al. Background concentrations of trace metals in Florida surface soils: taxonomic and geographic distributions of total-total and total-recoverable concentrations of selected trace metals [R]. Soil and Water Science Department, University of Florida, 1999, 97-99.
- [8] 鲁如坤. 土壤与农业化学分析 [M]. 北京:中国科技出版社, 2000.
- [9] Zhang H B, Luo Y M, Wong M H, et al. Defining the geochemical baseline: a case of Hong Kong soils [J]. Environmental Geology, 2007, 52: 843-851.
- [10] 章海波,骆永明,吴龙华,等.香港土壤研究Ⅱ:土壤硒含量、分布及其影响因素[J].土壤学报,2005,42(3):404-410.
- [11] 黄成敏. 海南岛玄武岩上土壤发育过程的定量研究[D]. 南京:中国科学院南京土壤研究所,1999.
- [12] 陆发熹. 珠江三角洲土壤[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1988.
- [13] 陈玉娟 温琰茂 柴世伟.珠江三角洲农业土壤重金属含量特 征研究[J].环境科学研究 2005 18(3):75-87.
- [14] 张长波,吴龙华,骆永明.稳健变异函数在土壤污染物来源 识别中的应用:以某重金属污染场地为例[J].环境科学, 2008,29(3):804-808.
- [15] 姚春霞,尹雪斌,宋静,等.某电子废弃物拆卸区土壤、水和 农作物中砷含量状况研究[J].环境科学 2008 29(6):1713-1718.
- [16] 李健,郑春江.环境背景值数据手册[M].北京:中国环境科 学出版社,1988.
- [17] 广东土壤普查办公室.广东土壤[M].北京:科学出版社, 1993.
- [18] Wong S C , Li X D , Zhang G , et al. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta , South China [J]. Environmental Pollution , 2002 , 119: 33-44.