

北京市土壤重金属含量背景值的系统研究

陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 郑国砥

(中国科学院 地理科学与资源研究所环境修复室, 北京 100101; E-mail: chentb@igsnrr.ac.cn)

摘要:在大规模、系统取样布点的基础上, 从 803 个土壤样品中选出其中 120 个的“清洁”土壤样品, 分析统计后提出了北京市土壤重金属的背景值。研究结果表明, 北京市土壤 As 含量的背景值为 7.09 mg/kg, Cd 为 0.119 mg/kg, Cr 为 29.8 mg/kg, Cu 为 18.7 mg/kg, Ni 为 26.8 mg/kg, Pb 为 24.6 mg/kg, Zn 为 57.5 mg/kg。与以前研究中所提出的背景值相比, 本研究新提出的土壤 Cd 背景值提高 125%, Pb 和 Ni 的背景值没有明显的差异, 但是 As, Cr, Cu, Zn 的土壤背景值则降低 19%~55%。

关键词:北京市; 土壤; 重金属; 背景值

中图分类号: X144, X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0117-06

Background Concentrations of Soil Heavy Metals in Beijing

CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, CHEN Huang, ZHENG Guo-di

(Laboratory of Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Soil background concentrations of heavy metals are important criterion for the assessment of soil environmental quality. The background concentrations of soil heavy metals, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, were investigated based on an extensive investigation conducted in the whole area of Beijing. About 120 soil samples taken from the area without pollution of heavy metals were selected from the total 803 soil samples. After analyzing the samples with strict quality assure and quality control (QA/QC) procedures, the heavy metal concentrations in the soils were calculated using statistical method. The revised background concentrations of the soils in Beijing are proposed to be 7.09 mg/kg for As, 0.119 mg/kg for Cd, 29.8 mg/kg for Cr, 18.7 mg/kg for Cu, 26.8 mg/kg for Ni, 24.6 mg/kg for Pb, 57.5 mg/kg for Zn, respectively. Compared with the concentrations suggested by China National Environmental Monitoring Center (CNEMC) in 1990, the Cd background concentration suggested in present study is about 125% higher than that of CNEMC, and the As, Cr, Cu, Zn concentrations are 19%~55% lower than those of CNEMC, while the concentrations of Pb and Ni are not obviously different from those of CNEMC.

Key words: Beijing; soil; heavy metal; background concentration

土壤背景值的研究具有重要的理论和实践意义^[1], 一直以来都是国内外环境科学领域关注的对象^[1~5], 许多国家先后进行了背景值的研究工作^[1~6]。土壤重金属背景值的确定, 可以为合理制定土壤环境质量标准提供科学依据, 为评价城市固体废弃物土地利用、农业化学品投入等人类活动对土壤环境质量的影响提供参考依据, 有助于研究和评价不同环境、地质、地理条件下土壤重金属污染程度^[2,3]。因此, 它是指导土壤重金属污染监测、评价以及治理工作的基础^[1]。

20 世纪 80 年代, 我国开展了土壤重金属背景值研究^[5,6], 在全国范围内开展了系统的背景值调查研究, 并出版了《中国土壤元素背景值》专著^[6], 为我国土壤背景值研究奠定了良好的工作基础。但是, 由于时间、经费、仪器设备等种种限制, 该研究在北京市仅采集 40 个点的土壤样品。对于面积达 16 800 km² 的北京市来说, 取样点的数量仍嫌偏少。

从 1999 年开始, 笔者采用非均匀布点方法对北

京市土壤重金属含量进行了大规模(共 803 个土壤样品)的系统取样调查^[7~9]。研究发现, 如果采用以前的北京市土壤重金属背景值进行评价会导致许多问题。譬如: 在明显受到污染的人类活动密集区, 土壤重金属含量竟然低于前人提出的土壤重金属背景值^[8]。若以其作为评价土壤污染水平的参考依据, 则北京市大部分地区的土壤重金属都低于背景值。因此, 很有必要对北京市土壤重金属背景值问题重新进行研究。本文是在北京市土壤重金属污染调查研究的基础上, 对其中采自“清洁”地区的土壤样品(主要是分布在远离城市的远郊县的自然土壤)进行统计分析, 重新计算出北京市土壤重金属含量的背景值, 为今后科研和生产提供更加准确、可靠的信

收稿日期: 2003-03-11; 修订日期: 2003-07-07

基金项目: 北京市自然科学基金重大项目(6990002); 中国科学院知识创新工程重点项目(KZCX2-401-01); 中国科学院地理科学与资源研究所知识创新工程领域前沿项目(CX10G-C00-04)

作者简介: 陈同斌(1963~), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为污染土壤的植物修复、区域土壤环境质量评价以及固体废弃物资源化。

息.

1 材料与方法

1.1 样品采集及样品分析

本研究根据重金属的空间变异性,采用非均匀布点方法北京市共采集土壤样品 803 个.每个样品从 10 m×10 m 的正方形 4 个顶点和中心点共 5 处各采取 1 kg 的表土层(0~20 cm)样品,均匀混合后用 4 分法从中选取 1 kg 的土壤,作为代表该点的混合样品.在全部样品中,挑选出采自林地和荒地等自然土壤的样品,共 120 个.样品大致均匀地分布于北京各远郊区县(包括延庆、密云、怀柔、平谷、顺义等区县)人类活动较少的地区(图 1).

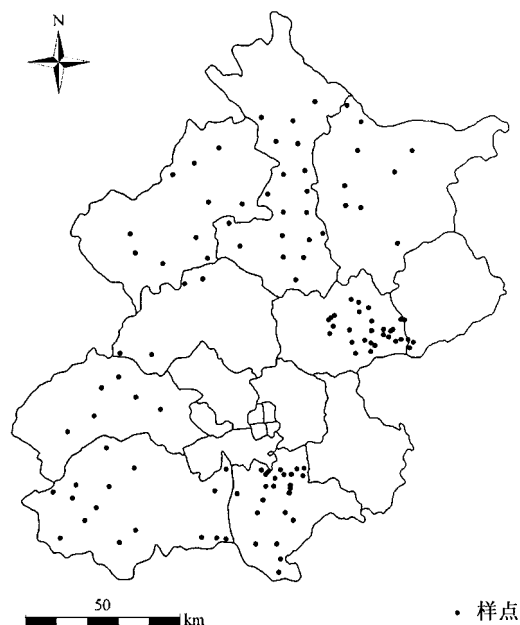


图 1 土壤样点位置图

Fig.1 Location of sampling sites shown in the sketch map of Beijing

土样在室内风干,过 100 目尼龙网筛.为防止采样过程中人为原因导致的样品污染,样品的混合、装袋、粉碎、研磨等处理过程中均使用木头、塑料或玛瑙等用具,从样品采集到处理的整个过程中始终都没有直接接触到金属工具.土壤样品采用美国国家环保局(USEPA)方法消煮^[10],石墨炉-原子吸收光谱仪(AAS Vario 6)测定 Cd,火焰原子吸收光谱仪测定 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn;氢化物发生-原子荧光光谱法(AFS-2202)测定 As.分析过程所用试剂均为优级纯,所用的水均为亚沸水.分析过程均加入国家标准土壤样品(GSS-1)进行分析质量控制,分析样品的重复数为 10%~15%.根据实验结果,分析中 As、

Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的回收率为分别 88%~105% (国标要求为 85.3%~114.7%)、87%~108% (国标要求为 86%~114%)、94%~105% (国标要求为 90.3%~109.7%)、91%~95% (国标要求为 90.5%~109.5%)、103%~112% (国标要求为 86.8%~113.2%)、95%~108% (国标要求为 91.8%~108.2%)、95%~104% (国标要求为 94.3%~105.7%),均优于国家标准参比物质 GSS-1 所给定的数值.

1.2 数据处理

分析数据采用 Grubbs 检验法进行异常值剔除,从 120 个样点中选出最后的有效样点.对原始数据以及经过对数转换的数据进行正态分布检验,并做出其相应的频数分布图.数据处理采用 SPSS 软件,样点分布图采用 ARCGIS 绘制,图形处理用 Photo-shop 等软件完成.

2 结果与讨论

从图 2~图 8 可以看出,除不同土壤的含 As 量符合正态分布之外,Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的背景值并不符合正态分布.但是,经过对数转换之后,7 种重金属背景值均符合正态分布,因而用几何平均值作简单比较(表 1)^[11].同时计算的重金属 5%、95% 统计量分别为 (mg/kg): As, 2.61 和 13.99; Cd, 0.054 和 0.430; Cr, 18.35 和 53.72; Cu, 9.99 和 31.03; Ni, 15.26 和 42.18; Pb, 16.81 和 34.52; Zn, 38.29 和 92.05.

从概念上理解,土壤元素的背景值就是不受或者很少受人类活动影响的情况下,土壤原来固有的元素含量水平^[1,6].但是,由于人类活动的影响几乎无所不在,在有人居住的地方很难找未受到任何污染的土壤.因此,严格地说,要通过取样调查的方法来找出真正的土壤元素背景值是非常困难的.尤其是像北京这样具有长期发展历史的都市地区,要找到完全没有受到任何人为污染的土壤则几乎不太可能.但从实际操作的角度考虑,只要通过合理的取样布点,采集避开人类活动密集区域的“清洁”土壤,则所取土壤的元素含量就可以代表其相应的背景值.

土壤重金属背景值应该是一个表征该元素含量集中分布趋势的特征值,而不是一个具体的数值^[1,6],而采用几何平均值能够更好地体现元素背景值含量分布的集中趋势^[2~5,9].故在本研究中采用几何平均值来表征土壤重金属的背景值.从表 1 的土壤重金属几何平均值可以看出,北京市土壤 As

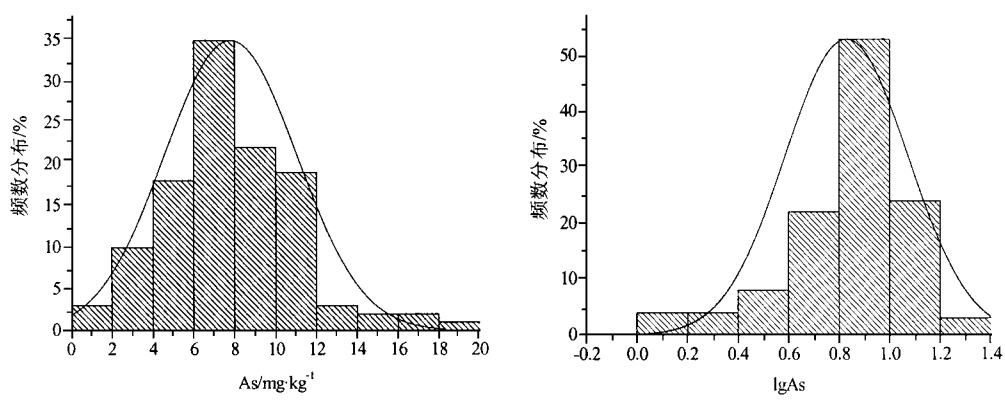


图 2 北京市土壤 As 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig. 2 Histogram of original and log-transformed concentrations of As in the soils of Beijing

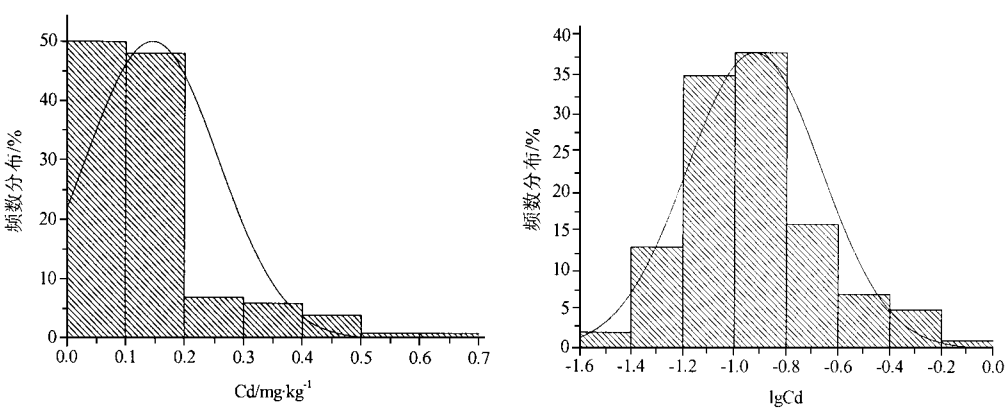


图 3 北京市土壤 Cd 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig. 3 Histogram of original and log-transformed concentrations of Cd in the soils of Beijing

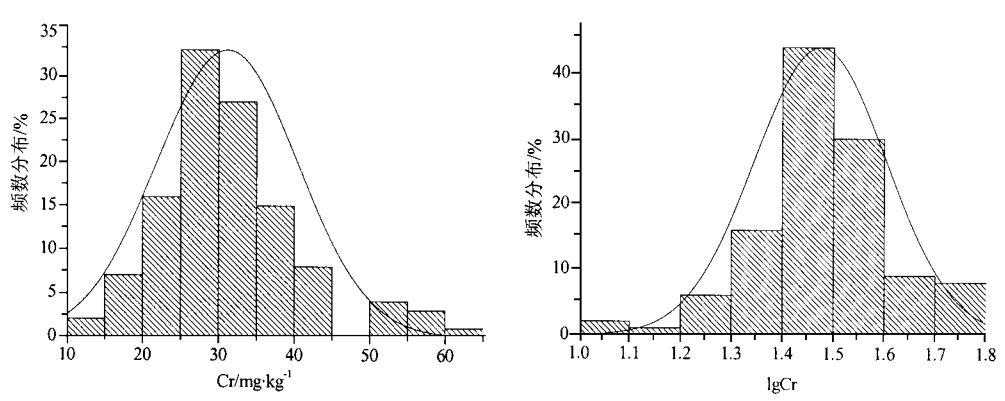


图 4 北京市土壤 Cr 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig. 4 Histogram of original and log-transformed concentrations of Cr in the soils of Beijing

含量的背景值为 7.09 mg/kg、Cd 为 0.119 mg/kg、Cr 为 29.8 mg/kg、Cu 为 18.7 mg/kg、Ni 为 26.8 mg/kg、Pb 为 24.6 mg/kg、Zn 为 57.5 mg/kg。与以前的研究结果相比^[6],本研究中 As 的背景值降低 24.5%、Cr 降低 55.3%、Cu 降低 19.2%、Ni 降低 5.1%、Pb 降低 0.5%、Zn 降低 40.8%,只有 Cd 反

而升高 125%。可见,对于大部分重金属而言,本研究所的结果与前人研究结果的差异非常明显。导致不同研究中土壤重金属背景值含量差异的原因有多方面的。本研究从林地、山地土壤等自然土壤选取有关样点,样点分布于北京市的人类活动较少的远郊县区,覆盖范围较广;有效样点数共 101

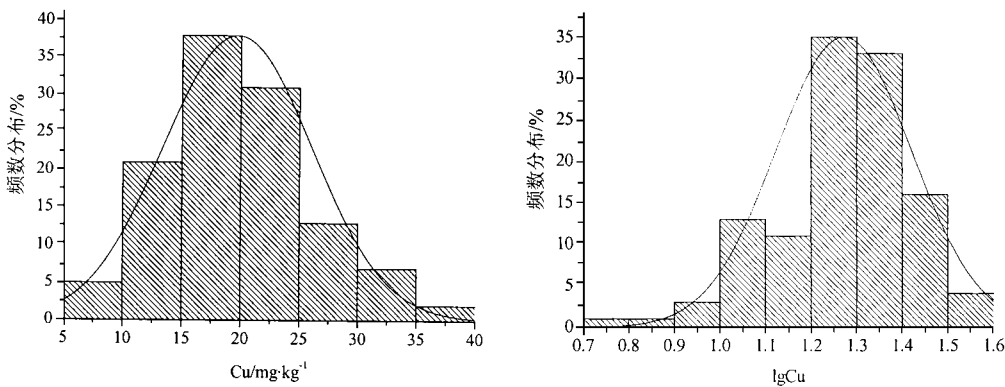


图 5 北京市土壤 Cu 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig. 5 Histogram of original and log-transformed concentrations of Cu in the soils of Beijing

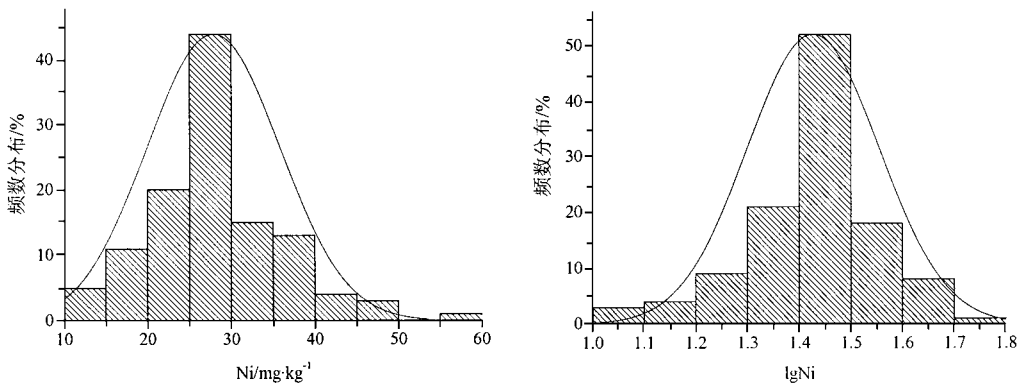


图 6 北京市土壤 Ni 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig. 6 Histogram of original and log-transformed concentrations of Ni in the soils of Beijing

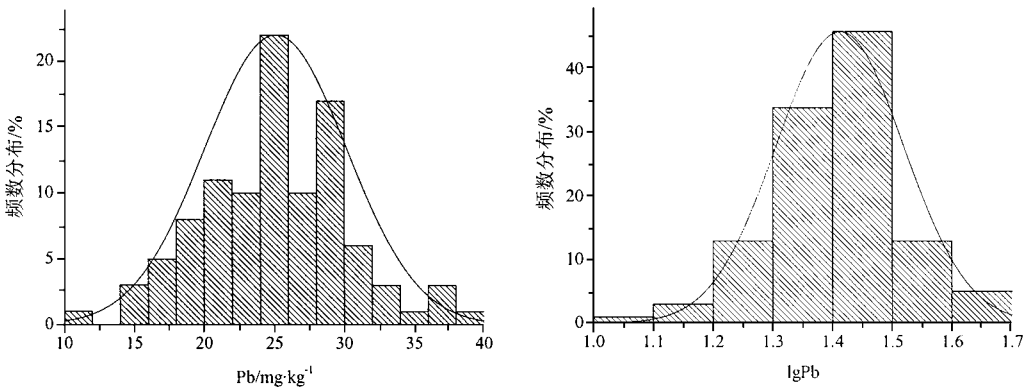


图 7 北京市土壤 Pb 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig. 7 Histogram of original and log-transformed concentrations of Pb in the soils of Beijing

~117 个(表 1),为前人研究中样点数的 2.5 ~ 2.9 倍,因此具有更广泛的代表性.从标准差的比较也可以看出,本研究中的标准差均大大低于以前的研究结果.这说明本研究中所取样点的重金属含量变幅范围较小,不同样点的元素含量比较均匀.在本次调查中的土壤重金属含量背景值是从 803 个样点中选

取出来的,在较大程度上避免了由于个别样点污染导致背景值偏高的问题.从重金属分析过程的质量控制结果来看,本研究中的分析方法和结果都是可靠的.另一方面,本次调查所得背景值明显低于以前的研究结果,这也从另一个角度说明,以前调查的某些土壤重金属背景值可能偏高.

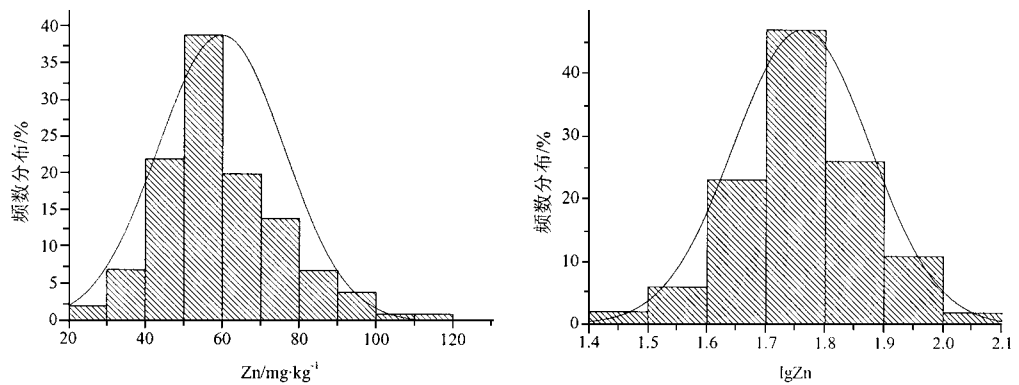


图 8 北京市土壤 Zn 含量及其对数转换含量频数分布图

Fig.8 Histogram of original and log-transformed concentrations of Zn in the soils of Beijing

表 1 北京市土壤重金属含量基本统计对比¹⁾

重金属		样本数	平均值	中值	几何平均	最小值	最大值	标准差
As	本研究	115	7.81	7.46	7.09	1.39	18.85	3.22
	前人研究 ^[6]	40	9.7	10.4	9.4	2.54	14.1	4
	差异 / %		19.5	28.3	24.5	45.3	- 33.7	
Cd	本研究	117	0.145	0.111	0.119	0.032	0.632	0.112
	前人研究 ^[6]	40	0.074	0.073	0.053	0.058	0.339	0.005
	差异 / %		- 95.9	- 52.1	- 124.5	44.8	- 86.4	
Cr	本研究	116	31.1	29.9	29.8	10.9	61.1	9.29
	前人研究 ^[6]	40	68.1	64.4	66.7	15.9	163	50.6
	差异 / %		54.3	53.6	55.3	31.5	62.5	
Cu	本研究	117	19.7	19.4	18.7	6.0	37.9	6.33
	前人研究 ^[6]	40	23.6	23.7	23.1	4.7	101	15
	差异 / %		16.4	18.1	19.2	- 27.7	62.5	
Ni	本研究	116	27.9	27.3	26.8	11.0	59.3	7.90
	前人研究 ^[6]	40	29	27.4	28.2	7.5	48.9	17
	差异 / %		3.9	0.4	5.1	- 46.7	- 21.3	
Pb	本研究	101	25.1	25.1	24.6	11.5	38.2	5.08
	前人研究 ^[6]	40	25.4	24.1	24.7	6.3	46	10
	差异 / %		1.2	- 4.2	0.5	- 82.5	17.0	
Zn	本研究	117	59.6	57.0	57.5	27.9	119.8	16.29
	前人研究 ^[6]	40	102.6	97.5	97.2	35.6	226	48.2
	差异 / %		41.9	41.5	40.8	21.6	47.0	

1) 差异 (%) = (前人的研究值-本研究的数值) / 前人研究值 × 100

至于在本研究中 Cd 的背景值较高,其原因还有待深入研究.但是,本研究结果与夏增禄等人调查北京市 226 个农业土壤后所得的土壤 Cd 平均值 (0.119 mg/kg)^[1] 完全一致.通过与国际的比较可以发现:全球土壤 Cd 含量的中值为 0.35 mg/kg,而我国土壤 Cd 背景值的 95 % 置信区间的范围值为 0.017 ~ 0.333 mg/kg,几何平均值为 0.074 mg/kg^[6].因此,国外的土壤 Cd 分析结果明显高于我国 80 年代所测定的土壤 Cd 背景值.陈同斌等人^[12]和 Li 等人^[13]分别对全香港地区的土壤样品(其中包括未受到污染的自然保护区土壤)进行了相互独立的

取样和分析测定,两者的测定结果中 Cd 的数值基本相同,但是却明显高于 80 年代所测定的深圳市(毗邻香港)土壤 Cd 含量背景值以及全国土壤 Cd 含量背景值^[6].因此,笔者推测可能是由于以前我国土壤背景值调查中 Cd 含量的测定方法和取样方法(样点)不同所致.关于我国土壤 Cd 含量的问题还有必要进行深入的研究.

从上述几方面的分析表明,本研究取样的样本量较大,且具有代表性,所得分析数据的质量也准确、可靠性.因此,本研究所得到的背景值数据完全可以代表北京市土壤重金属含量背景值.

土壤重金属含量背景值是制定土壤环境质量标准的重要依据^[2,14],是判定人为原因导致的土壤中重金属积累的基础,有助于确定土壤重金属的来源以制定管理对策^[15,16].因此,系统、完善而准确的背景值研究工作殊为必要,这不仅包括整体的背景值研究,还应区分不同土地类型、不同母质等因素的影响.总之,建立完整的背景数据才能使管理和决策更为切实和合理.中国幅员辽阔,试图建立全国统一的土壤环境质量标准是不太可行的.比较科学和可行的做法是:根据各地的不同土壤重金属含量背景值情况,因地制宜地制定各地的土壤环境质量标准.

3 结论

通过系统的调查研究,重新提出了北京市土壤重金属的含量背景值:As 含量的背景值为 7.09 mg/kg、Cd 为 0.119 mg/kg、Cr 为 29.8 mg/kg、Cu 为 18.7 mg/kg、Ni 为 26.8 mg/kg、Pb 为 24.6 mg/kg、Zn 为 57.5 mg/kg.与以前提出的北京市土壤重金属含量背景值相比,本研究新提出的 As、Cr、Cu、Zn 背景值降低 20%~55%左右,Cd 的背景值提高 1.2 倍,但是 Pb 和 Ni 的背景值没有太大差异.根据本研究得到的含量背景值,可以对北京市土壤环境质量提供可靠的科学依据,同时有必要重新对北京市整体土壤环境质量状况进行评估.

参考文献:

- [1] 夏增禄,李森照,李廷芳,等.土壤元素背景值及其研究方法[M].北京:气象出版社,1987.3.
- [2] Chen M, Ma L Q, Hoogeweg C G, *et al.* Arsenic background concentrations in Florida, USA, surface soils: determination and interpretation[J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2: 117 ~ 126.
- [3] Ma L Q, Tan F, Harris W G. Concentration and distributions of eleven metals in Florida soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 769 ~ 775.
- [4] Holmgren G G S, Meyer M W, Chaney R L. Cadmium, Pb, Zn, Cu and Ni in agricultural soils of the United States of America[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22: 335 ~ 348.
- [5] Chen J S, Wei F S, Zheng C. Background concentrations of elements in soils of China[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 57/58: 699 ~ 712.
- [6] 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,1990.330~382.
- [7] 郑袁明,陈同斌,吴泓涛,等.北京市近郊区土壤镍的空间结构及分布特征[J].*地理学报*, 2003, 58(3): 470 ~ 476.
- [8] 郑袁明.土壤重金属区域分异规律及其污染风险评估的理论与方法[D].北京:中国科学院地理科学与资源研究所,2003.
- [9] 郑袁明,余柯,吴泓涛,等.北京城市公园土壤铅含量及其污染评价[J].*地理研究*, 2002, 21(4): 418 ~ 424.
- [10] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils (revision 2). USEPA, 1996.
- [11] 陶澍.应用数理统计方法[M].北京:中国环境科学出版社,1994.37.
- [12] Chen T B, Wong M H, Wong W J C, *et al.* Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong[M]. *Environmental Pollution*, 1997, 96: 61 ~ 68.
- [13] Li X D, Poon C S, Liu P S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1361 ~ 1368.
- [14] Gough L P, Severson L C, Jackson L L. Baseline element concentration in soils and plants, Bull Island, Cape Romain, National Wildlife Refuge, South Carolina, USA[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1994, 74: 1 ~ 17.
- [15] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114: 313 ~ 324.
- [16] Blaser P, Zimmermann S, Luster J, *et al.* Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 249: 257 ~ 280.