

用机械组成估测土壤中重金属的含量

唐万龙 杨国治

(中国科学院南京土壤研究所)

摘要

采用逐步回归分析的方法,建立了天津地区土壤粒级含量与土壤重金属元素含量的数学模型,并用部分实测资料对预测模型进行了验证,效果比较理想。因此,在土壤母质来源相同的地区可以利用已建立的数学模型预测土壤中重金属元素的含量。

土壤中重金属主要来自矿物颗粒,而其自然含量与土壤母质密切相关^{[1][2]},我们曾证明^[1],土壤中Sr、Zr含量与小于0.01mm的物理性粘粒呈极显著负相关;Fe、Ti、Co、Ni、Zn、Li、Cr、Pb、Cu、As、Mn等则与土壤中小于0.01mm的物理性粘粒含量呈极显著正相关;Hg、Cd与土壤颗粒的关系未达到显著水平。为揭示土壤颗粒的粗细对土壤中重金属自然含量的影响,我们利用电子计算机和多元逐步回归的方法对大量的测定结果进行了计算,并就各元素与土壤机械组成的关系建立了数学模型,以期利用该模型估测土壤中重金属含量。

一、供试土样和分析方法

(一)供试土样 采自天津市郊区及其所属静海、宁河、武清、宝坻和蓟县等五个县的境内,共计91个剖面,250个土样,均系发育在近代河流冲积物上的潮土,地下水位在1m左右,经多次沉积,土壤剖面层次的质地变化较大,大多是砂粘交替相间,表土的质地亦相差悬殊,以<0.001mm的胶粒含量而论,其幅度为0—73%。

土样经室内风干,挑去植物残体和砾石后,用玛瑙研钵磨细,过筛备用。测定项目为土壤中的15种重金属元素的总量。

(二)分析方法 铜、锰、钴、镍和铅系用王水、过氯酸消化,用火焰原子吸收法测定;铬、锂用硫酸氢氟酸消化,用火焰原子吸收法测定;镉用王水、过氯酸消化,用石墨炉原子吸收法测定;砷用硝酸、硫酸、过氯酸消化,用银盐比色法测定;汞用硝酸、硫酸、五氧化二钒催化消化后,用测汞仪测定;锌、锶、锆、铁、钛将样品压片,用X射线荧光法测定;机械组成用比重计法测定。

二、估测模型

根据土壤机械分析按颗粒粒径大小分为以下五级: x_1 为 1—0.05mm 颗粒含量 %, x_2 为 0.05—0.01mm 颗粒含量 %, x_3 为 0.01—0.005mm 颗粒含量 %, x_4 为 0.005—0.001mm 颗粒含量 %, x_5 为 <0.001mm 颗粒含量 %。y 为重金属含量。将91个土样中15个元素的含量分别与各粒级含量进行逐步回归,筛选变量概率为10%,求出了天津地区土壤中15个金属元素的估

测模型：

$$Zn = 35.56 - 0.11x_1 + 0.29x_3 + 0.68x_4 + 0.56x_5 \quad R = 0.8715 \quad Sy = 7.1322$$

$P < 0.01$;

$$Sr = 126.42 + 1.37x_1 + 0.85x_2 \quad R = 0.6851 \quad Sy = 25.17 \quad P < 0.01;$$

$$Zr = 91.83 + 2.67x_1 + 1.64x_2 \quad R = 0.7822 \quad Sy = 36.61 \quad P < 0.01;$$

$$Fe\% = 4.72 - 0.03x_1 - 0.02x_2 - 0.0x_3 \quad R = 0.7981 \quad Sy = 0.45 \quad P < 0.01;$$

$$Ti\% = 0.32 - 0.0023x_1 - 0.0009x_2 \quad R = 0.7334 \quad Sy = 0.035 \quad P < 0.01;$$

$$Pb = 12.53 - 0.058x_1 + 0.14x_4 + 0.12x_5 \quad R = 0.6296 \quad Sy = 3.66 \quad P < 0.01;$$

$$Cd = 0.13 + 0.001x_5 \quad R = 0.1823 \quad Sy = 0.68 \quad P > 0.1;$$

$$Co = 7.16 + 0.049x_3 + 0.088x_4 + 0.098x_5 \quad R = 0.6663 \quad Sy = 1.91 \quad P < 0.01;$$

$$Ni = 33.14 - 0.21x_1 - 0.14x_2 + 0.16x_4 \quad R = 0.7528 \quad Sy = 4.46 \quad P < 0.01;$$

$$Cr = 44.62 + 0.43x_3 + 0.71x_4 + 0.49x_5 \quad R = 0.6455 \quad Sy = 13.48 \quad P < 0.01;$$

$$Li = 22.79 - 0.087x_1 + 0.12x_3 + 0.39x_4 + 0.43x_5 \quad R = 0.8956 \quad Sy = 4.13$$

$P < 0.01$;

$$As = 13.88 - 0.096x_1 - 0.074x_2 \quad R = 0.5681 \quad Sy = 2.54 \quad P < 0.01;$$

$$Hg = 0.045 - 0.018x_4 \quad R = 0.1806 \quad Sy = 0.068 \quad P > 0.1;$$

$$Mn = 590.55 - 4.34x_1 - 2.47x_2 \quad R = 0.5872 \quad Sy = 101.47 \quad P < 0.01;$$

$$Cu = 13.60 + 0.29x_4 + 0.39x_5 \quad R = 0.6763 \quad Sy = 6.36 \quad P < 0.01;$$

上列15个元素除了Fe、Ti为百分含量外，其它元素含量均以ppm表示。式中R为复相关系数，Sy为残差，P为显著性检验概率。从15个复相关系数来看，除Hg、Cd之外都达到了极显著水准。这与我们先前的研究结果是完全一致的，即土壤中Hg、Cd含量与质地无关^[1]。

表 1 宁河县19个土样的机械组成 (%)

样 号	粒 级 (mm)				
	1-0.05	0.05- 0.01	0.01- 0.005	0.005- 0.001	<0.001
宁 1	0	35	16	16	33
宁 2	5	28	13	19	35
宁 3	3	29	11	16	41
宁 4	0	17	12	23	18
宁 5	5	31	10	19	32
宁 6	12	30	10	18	30
宁 7	9	36	12	19	24
宁 8	6	16	33	18	27
宁 9	6	20	32	15	27
宁 10	12	11	31	18	25
宁 11	8	27	13	22	30
宁 12	6	31	10	23	30
宁 13	3	32	8	23	34
宁 14	6	8	2	43	41
宁 15	8	41	12	10	29
宁 16	5	37	13	30	15
宁 17	41	18	14	7	20
宁 18	17	46	2	12	23
宁 19	9	33	13	12	33

三、估测模型的应用

为了验证上述估测模型的实用性，我们以天津市宁河县土壤为对象，对该县的19个土样机械成分进行了分析，结果列入表1，并选取7个常见元素Zn、Pb、Co、Ni、Cr和As，利用上述估测模型和表1的机械组成估测了宁河县土壤中7种重金属元素的含量，结果列入表2，7种金属元素的实测结果列入表3。比较表2和表3即可见，多数土样的实测值和估测值相差不大。对复相关系数较高的Zn而言，二者结果基本一致；对复相关系数较低的As而言，个别土样的二者结果相差较大。若将表2的估测值和表3的实测值分别求其全矩、平均值和变异系数（表4），则土样的实测值与估测值全矩基本相似，而其平均值则几乎一致。由此可见，上述估测模型有很大的实用性。在土壤母质来

表 2 宁河县 19 个土样中 7 种重金属含量 (ppm) 的估测值

样 号	含 量						
	Zn	Pb	Co	Ni	Cr	As	Cu
宁 1	69.5	18.7	12.5	30.8	79.0	11.2	31.1
宁 2	71.3	19.1	12.8	31.2	80.8	11.3	32.7
宁 3	72.2	19.5	13.1	31.0	80.8	11.4	34.2
宁 4	81.5	21.5	14.4	34.4	89.6	12.6	38.9
宁 5	68.7	18.7	12.4	30.3	78.1	10.8	31.5
宁 6	66.2	17.9	12.1	29.3	76.4	10.5	30.5
宁 7	64.4	17.5	11.7	29.2	75.0	10.3	28.4
宁 8	71.8	17.9	13.0	32.5	84.8	12.1	29.3
宁 9	69.5	17.5	12.7	31.4	82.2	11.8	28.4
宁 10	69.4	17.3	12.7	31.5	83.0	11.6	28.5
宁 11	70.2	18.7	12.6	31.2	80.5	11.1	31.6
宁 12	70.2	19.0	12.6	31.2	79.9	11.0	31.9
宁 13	72.2	19.6	12.9	31.7	81.0	11.2	33.5
宁 14	87.6	23.1	15.0	37.6	96.1	12.7	42.0
宁 15	61.2	16.9	11.4	27.3	71.0	10.0	27.8
宁 16	67.5	18.2	11.9	31.7	78.8	10.6	28.1
宁 17	51.1	13.5	10.4	23.1	65.4	8.6	23.4
宁 18	55.3	15.9	10.5	25.0	65.2	8.8	26.0
宁 19	64.9	17.6	12.0	28.5	74.9	10.5	29.9

表 3 宁河县 19 个土样中 7 种重金属含量 (ppm) 的实测值

样 号	Zn	Pb	Co	Ni	Cr	As	Cu
宁 1	65.5	15.0	11.7	29.8	74.9	9.5	28.7
宁 2	71.0	15.0	12.1	28.7	82.5	7.5	38.7
宁 3	71.5	17.0	12.4	31.2	86.2	9.6	36.4
宁 4	86.0	16.0	17.8	39.1	103.5	8.6	44.4
宁 5	68.0	15.0	13.7	29.4	80.0	7.4	29.3
宁 6	71.0	17.0	16.0	32.3	83.7	10.4	30.8
宁 7	66.5	14.0	14.2	28.4	76.7	8.0	31.2
宁 8	71.0	11.0	12.4	29.3	79.7	7.3	37.0
宁 9	68.0	13.0	13.8	31.1	84.2	8.0	32.8
宁 10	66.0	14.0	14.3	32.1	86.3	9.9	37.8
宁 11	66.0	14.0	13.4	29.3	85.0	8.3	34.7
宁 12	66.5	20.0	10.6	29.5	86.7	11.4	34.7
宁 13	65.5	22.0	9.9	25.9	68.8	10.0	32.8
宁 14	77.0	23.0	12.2	33.8	83.8	9.0	31.2
宁 15	62.0	18.0	10.3	26.3	70.0	11.0	26.2
宁 16	62.5	17.0	10.6	27.2	75.0	9.0	23.4
宁 17	55.5	15.0	9.5	22.6	71.2	7.5	27.8
宁 18	63.0	21.0	9.3	27.1	70.0	10.0	34.7
宁 19	61.0	23.0	10.4	30.5	71.3	9.0	32.8

源相同的地区，利用已建立的数学模型来预测土壤中重金属元素的含量，可以减少许多工作量，有利于提高工作效率。

四、小结

利用逐步回归的数学方法，计算了天津地区91个土样的机械组成与15个元素含量的关系。得到了15个估测模型，除Hg、Cd外，其复相关系数都达到了极显著水准。运用估测模型计算了天津地区宁河县19个土样中7个元素的含量，估测值与实测值基本相同，而其平均值则几乎完全一致。可见这种方法有一定的实用价值。

表4 宁河县19个土样中重金属含量
估测值与实测值的比较

元素		全 焰	平均值 (ppm)	变异系数 (%)
Zn	实测值	86.0—55.5	67.5	9.62
	估测值	87.7—51.1	68.7	11.64
Pb	实测值	23.0—11.0	16.8	20.71
	估测值	22.3—12.2	15.3	17.89
Co	实测值	17.8—9.3	12.3	18.46
	估测值	15.1—10.4	12.5	8.80
Ni	实测值	39.1—22.6	29.6	11.66
	估测值	37.6—23.1	30.5	10.30
Cr	实测值	103.5—68.8	79.9	10.60
	估测值	96.1—65.2	79.1	9.20
As	实测值	11.4—7.3	9.0	13.78
	估测值	12.7—8.6	10.9	9.82
Cu	实测值	44.4—23.4	32.9	14.86
	估测值	42.0—23.0	30.9	13.85

参考文献

1. 杨国治，天津地区土壤环境中若干元素的群分析。环境科学学报，3卷，3期，1983。
2. 唐诵六，土壤重金属地球化学背景值影响因素的研究。环境科学学报，7卷，3期，1987。

（上接第102页）

入容量瓶中，用水定容。吸取上述溶液10ml于50ml三角瓶中，加入三酸混合液10ml，瓶口上放一小漏斗，在电炉上消煮，逐步升高温度，待HNO₃和HClO₄全部分解，瓶壁有H₂SO₄回流时即可取下。冷却后成白色固体。加入30ml水，煮沸，使固体全部溶解后，用水洗入50ml容量瓶中，定容。吸取30ml溶液于50ml容量瓶中，比色测定磷（同NaHCO₃溶性磷的测定）。同时作试剂空白试验。

6. H₂SO₄溶性磷(Ca₁₀-P型)的测定 浸提过O-P的土壤加入0.5NH₄SO₄溶液50ml，振荡1小时，离心，倾出上层清液于三角瓶中。吸取浸出液1—5ml于50ml容量瓶中，比色测定磷（同NaHCO₃溶性磷的测定）。

三、结果计算

$$\text{土壤中 P, ppm} = \frac{\text{显色液 P ppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中：显色液P*ppm——从工作曲线上查得的Pppm数；

显色液体积——50ml；

分取倍数——浸出液总体积吸取浸出液体积；

W——土样重(g)。

* 也可由回归方程式上计算求得。