

广东省土壤无机元素背景值的变化趋势研究^①

张山岭^{1,2}, 杨国义³, 罗薇³, 郭书海^{2*}

(1 中国科学院大学, 北京 100049; 2 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016;

3 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 501650)

摘要: 通过对“七五”期间广东省土壤环境背景监测点回顾性调查, 以研究广东省土壤背景监测点 13 种无机元素含量变化趋势。与“七五”背景值对比, 土壤 A 层中 Hg 以及 A、C 两层中 F 含量下降, 其他 11 种元素含量均上升, 特别是 Se、V、Zn 和 Co 的含量有较明显的上升。As、Co、Cr、F、Hg、Mn、Ni、V 和 Zn 的含量从 A 层到 C 层呈增加趋势, Cd、Pb 和 Cu 的含量呈减少趋势, Se 的含量基本没有变化, 此外还对无机元素含量变化的原因进行分析。

关键词: 土壤; 背景值; 无机元素; 变化趋势

中图分类号: X53

土壤背景值又称土壤本底值, 是指在未受人类社会行为干扰(污染)和破坏时, 土壤成分的组成和各组分(元素)的含量^[1]。土壤背景值的确定, 可以为合理制定土壤环境质量标准提供重要依据^[2-3], 是土壤环境保护的基础数据, 是研究污染物在土壤中变迁和进行土壤质量评价与预测的重要依据, 同时为土壤资源的保护和开发以及农林经济发展提供依据^[4-5]。因此, 土壤背景值的研究具有重要的理论和实践意义^[6], 一直以来都是国内外环境科学领域关注的对象^[2, 6-9], 许多国家和地区先后进行了背景值的研究工作^[1-2, 6-14]。

我国在 20 世纪 80 年代的“七五”期间, 在全国范围内开展了系统的土壤背景值调查研究, 并出版了《中国土壤元素背景值》专著, 获得了我国 41 个土类 61 个元素的土壤背景值, 为我国土壤背景值研究奠定了良好的工作基础^[10]。为了摸清广东省土壤环境质量变化情况, 本研究通过对“七五”广东省土壤环境背景监测点回顾性调查, 对比分析 20 多年来广东省土壤背景点环境质量变化情况, 了解全省土壤背景点环境质量状况, 另外还扩充了全省环境背景值数据库, 这对于摸清全省经济快速发展对土壤环境质量影响具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

广东省位于我国大陆南部, 地处 20°09'~25°31'N, 109°45'~117°20'E 之间。广东省是我国经济发展大省, 但社会经济快速发展的同时, 土壤环境正在遭受持续污染, 土壤污染已经成为一个区域性环境问题。据调查显示, 广东省土壤重金属污染严重, 主要特征污染物为 Cd、Cu、Hg 和 Pb 等^[15], 珠江三角洲地区、矿山周围、搬迁企业污染场地和城市周边地区土壤污染严重, 呈现污染面广、污染因子多、污染风险高等特征, 土壤污染已经影响到全省农产品安全^[16]。广东省地质构造颇为复杂, 成土母质类型包括花岗岩、玄武岩、砂页岩、红色砂页岩(红色岩系)、石灰岩、石英岩、片岩、第四纪红土、河流冲积物等; 主要土壤类型包括砖红壤、赤红壤、红壤、黄壤、石灰土、紫色土、水稻土和潮土等。

1.2 样品采集及样品分析

本次广东省土壤环境背景值调查, 是继“七五”第一次土壤环境背景值之后的对比性调查。“七五”期间“中国土壤环境背景值调查研究”在广东省共布设采集了 167 个剖面样品^[10], 其 13 种无机元素的含量基本统计见表 1。在保证可比性的基础上, 本次土壤环境背景值调查原则上应重复监测“七五”的点位。由于经过二十多年来的经济发展, 一些点位已经成为建筑物或工业场地, 故本次调查实际只对比采集了 146 个剖面, 其中 A 层土壤 146 个, C 层土壤 123 个。采样点分布见图 1。

①基金项目: 国家环保部科技项目(粤财工[2008]409号)和广东省科技计划项目(2010B031800015)资助。

* 通讯作者(shuhaiguo@yahoo.com)

作者简介: 张山岭(1966—), 男, 山东菏泽人, 博士研究生, 主要从事农业环境与污染生态研究。E-mail: zhangshanling@sepa.gov.cn

表 1 “七五”期间广东省土壤无机元素含量基本统计 (mg/kg)

Table 1 Background concentrations (mg/kg) of inorganic elements in soils of Guangdong from 1986 to 1990

元素名称	土层	样点数	中位值	算术		几何		最小值	最大值
				均值	标准差	均值	标准差		
As	A 层	164	7.1	8.9	7.68	6.8	2.05	1.8	309.2
	C 层	131	6.7	10.0	9.36	7.3	2.16	1.4	255.2
Cd	A 层	162	0.04	0.056	0.051	0.041	2.21	0.004	2.286
	C 层	130	0.024	0.037	0.036	0.025 9	2.26	0.004	1.805
Co	A 层	161	5.0	7.0	6.52	5.3	2.08	0.2	78.6
	C 层	134	6.7	10.1	12.55	6.7	2.36	1.0	85.6
Cr	A 层	167	34.8	50.5	53.36	35.6	2.24	3.4	350.4
	C 层	134	35.6	58.9	58.02	40.9	2.33	8.5	348.2
Cu	A 层	165	11.4	17.0	19.09	10.5	2.71	0.3	98.7
	C 层	131	11.7	20.4	24.12	12.1	2.81	0.2	135.3
F	A 层	166	378	429	276.7	358	1.8	71	2860
	C 层	133	433	528	390.8	430	1.9	79	4010
Hg	A 层	166	0.056	0.078	0.085	0.055	2.23	0.01	1.12
	C 层	130	0.043	0.053	0.039	0.040 9	2.07	0.001	0.815
Mn	A 层	166	151	279	369.6	163	2.8	1	2 825
	C 层	131	173	299	396.6	180	2.7	1	2 971
Ni	A 层	161	8.8	14.4	16.94	9.6	2.37	0.1	200.7
	C 层	132	10.9	18.2	23.87	11.2	2.62	0.2	244.1
Pb	A 层	159	28.9	36.0	23.39	29.8	1.89	0.7	163
	C 层	125	32.2	40.1	28.10	32.0	2.01	4.7	156.0
Se	A 层	164	0.233	0.288	0.189	0.241	1.81	0.025	1.235
	C 层	131	0.233	0.351	0.322	0.260	2.17	0.007	2.418
V	A 层	167	49.1	65.3	67.01	39.0	3.42	1.1	481.9
	C 层	134	63.0	80.8	80.53	46.3	3.73	1.1	474.4
Zn	A 层	165	35.8	47.3	39.49	36.3	2.09	3.4	277.5
	C 层	128	41.4	51.7	32.27	42.7	1.89	0.8	334.0

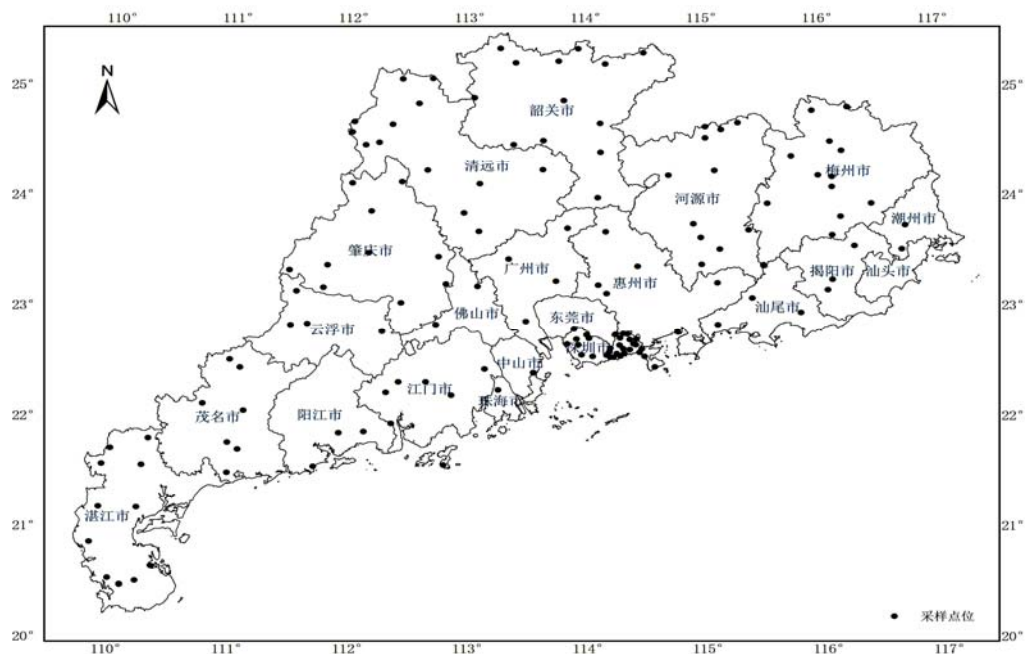


图 1 采样点位置

Fig. 1 Sampling locations

为防止采样过程中人为原因导致的样品污染，在土壤剖面挖掘好后，用木铲剥去与锄头（或铁铲）接触的土壤，按土壤发生层次从下往上逐层采样，并且在样品的混合、装袋、制样等处理的整个过程中均使用木头、塑料或玛瑙等用具，以防止重金属的污染。分析测定 13 种无机元素，石墨炉原子吸收分光光度法测定 Pb、Cd 和 V，火焰原子吸收分光光度法测定 Cu、Zn、Cr、Ni 和 Co，二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定 As，冷原子吸收分光光度法测定 Hg，离子选择电极法测定 F，原子荧光光度计法测定 Se。分析质量控制主要包括方法空白，平行样测定（10%），每 50 个样品插入不低于 2 个国家有证土壤标样（ESS-1，GSS-1）进行分析质量控制，测定结果均符合国家标准参比物质的要求。

1.3 数据处理

本次与“七五”土壤背景值调查的无机元素含量变化程度采用百分数表示，计算公式为^①：

$$P_n(\%) = \frac{C_i - S_n}{S_n} \times 100\%$$

式中， P_n 为土壤某元素变化百分率（%）； C_i 为背景调查点土壤中某元素 i 的实测含量； S_n 为某元素 i 的土壤环境背景数据或背景值。

根据本次土壤元素背景值变化百分率（ P_n ）大小，将变化程度划分为 4 级。对本次调查数据与“七五”背景值数据进行级别变化比较，统计所有背景点级别变化和元素积累性情况。变化程度分级见表 2。

表 2 土壤环境背景值变化程度分级表

Table 2 Grading of soil environmental background change

等级	P_n 值（%）	变化强度	元素积累性
I	$P_n \leq 10$	基本无变化	清洁
II	$10 < P_n \leq 100$	轻度变化	低积累
III	$100 < P_n \leq 300$	中度变化	中积累
IV	$P_n > 300$	重度变化	高积累

所测得数据用 SPSS 10.0 软件进行统计分析。数据处理包括中位值、算术平均值、几何平均值、标准差、变异系数、最小值、最大值等基本统计量，有效数字计算的修约规则按 GB8170 执行并应用 Grubbs 检验法进行异常值剔除。低于分析方法检出限的测定值按“≤检出限（ND）”表示，参加统计时按二分之一最低检出限计算。

2 结果与讨论

2.1 土壤中无机元素含量分布特征分析

从表 3 可以看出：在本研究土壤背景点剖面中 A 层的 13 种无机元素中 Pb、Ni、Mn、Cd 和 Hg 含量的变异较大，变异系数大于 100%，其次为 Co（99%），Cu（98%），Cr（83%），V（69%），Zn（63%），As、F、Se 的变异相对较小，变异系数分别为 56%、53% 和 52%；C 层土壤中 Cd、Cu、Hg、Mn 和 Ni 含量的变异较大，变异系数 ≥ 100%，其次为 Pb（98%），Co（87%），Se（86%），Cr（81%），Zn（67%），V（65%），As 和 F 的变异相对较小，变异系数均为 50%，这与广东地形复杂多样，成土母质和土壤类型较多，土壤元素分布异质性较强有关^[14]。A 层土壤中除 F、Pb、Se 的含量呈对数正态分布外，其余 10 种无机元素的含量均呈偏态分布；C 层土壤中 As 含量呈正态分布，Co、F、Pb、Se 含量呈对数正态分布，其余 8 种无机元素的含量均呈偏态分布。自然条件下，土壤各元素由于其特有的性质，在含量上表现出各自的含量范围。但由元素背景值的规律性可知，当土壤中特定区域某元素含量差异不一致，区域变化幅度较大，出现异常远离背景值的情况时，该区域土壤可能受到了污染^[17]。

2.2 土壤无机元素背景值变化对比

土壤无机元素背景值应该是一个表征该元素含量集中分布的特征值，而不是一个具体的数值，而采用几何均值能够更好地体现元素背景值含量分布的集中趋势^[6, 10-11]，故在本研究中采用几何均值来进行对比。

与“七五”背景值调查结果相比变化情况如表 4 所示，本研究的 A 层土壤 13 种无机元素中，Hg（-7.3%）、F（-3.2%）、Mn（1.7%）和 Cr（2.1%）的含量属于基本无变化，而其他 9 种元素的含量均有不同程度的变化，其中 V（62.4%）、Cu（50.6%）、Zn（46.2%）、Co（30.2%）、Ni（25.0%）、As（22.5%）、Pb（21.9%）和 Cd（14.6%）的变化等级为 II 级，含量属于轻度变化，元素的积累性为低积累；Se（140.7%）的变化等级为 III 级，含量属于中度变化，元素的积累性为中积累。

C 层土壤中 Cr（5.5%）、Mn（9.2%）和 Pb（9.3%）的含量属于基本无变化，而其他 10 种元素的含量均有不同程度的变化，其中 V（53.8%）、Zn（39.3%）、As（38.9%）、Co（30.3%）、Cu（28.3%）、Cd（27.4%）、Hg（25.9%）、Ni（12.6%）和 F（-15.8%）的变化等级

①环境保护部文件（环发[2008]39 号），全国土壤污染状况评价技术规定，2008

表 3 广东省土壤无机元素含量基本统计 (mg/kg)

Table 3 Basic statistic of inorganic elements concentrations in soils of Guangdong

元素名称	土层	样点数	中位值	算术		几何		最小值	最大值	变异系数 (%)
				均值	标准差	均值	标准差			
As	A 层	146	10.30	10.76	5.98	8.33	3.08	ND	33.00	56
	C 层	122	11.35	12.40	6.21	10.14	2.59	ND	34.65	50
Cd	A 层	146	0.066	0.099	0.101	0.047	10.14	ND	0.584	102
	C 层	123	0.042	0.069	0.069	0.033	9.50	ND	0.380	100
Co	A 层	146	8.05	10.49	10.38	6.90	4.54	ND	98.10	99
	C 层	123	9.10	11.65	10.10	8.73	2.44	0.20	82.00	87
Cr	A 层	146	54.65	61.36	50.94	36.34	6.69	ND	406.1	83
	C 层	123	58.60	66.08	53.49	43.13	4.81	ND	362.9	81
Cu	A 层	146	12.00	18.26	17.84	15.81	18.84	ND	78.20	98
	C 层	123	12.10	19.76	21.49	15.52	23.41	ND	102.4	109
F	A 层	146	390.0	402.8	214.8	346.4	1.81	77.00	1332	53
	C 层	123	388.00	411.3	205.8	362.2	1.72	60.00	1243	50
Hg	A 层	146	0.038	0.054	0.070	0.051	22.31	ND	0.453	130
	C 层	123	0.029	0.046	0.051	0.0515	15.75	ND	0.313	112
Mn	A 层	145	201.6	301.1	341.3	165.6	5.54	ND	2823	113
	C 层	123	245.6	363.9	368.8	196.5	6.20	ND	2325	101
Ni	A 层	146	14.40	22.21	28.14	12.00	5.31	ND	224.0	127
	C 层	123	17.30	25.27	33.56	12.61	6.91	ND	258.5	133
Pb	A 层	146	37.50	58.45	125.9	36.34	2.63	3.00	1403	215
	C 层	123	39.00	47.07	46.17	34.99	2.37	2.00	445.1	98
Se	A 层	146	0.62	0.66	0.34	0.58	1.74	0.10	1.97	52
	C 层	121	0.60	0.74	0.63	0.58	2.25	ND	6.10	86
V	A 层	145	81.70	87.19	60.15	63.32	3.42	ND	323.0	69
	C 层	123	90.08	95.15	61.73	71.22	3.41	ND	354.9	65
Zn	A 层	146	61.00	71.68	45.49	53.07	4.20	ND	320.4	63
	C 层	123	63.50	76.90	51.58	59.48	3.27	ND	371.3	67

表 4 土壤无机元素背景值变化对比

Table 4 Comparison of background concentrations of inorganic elements in soils

土层	项目	As	Cd	Co	Cr	Cu	F	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
A 层	P_a (%)	22.5	14.6	30.2	2.1	50.6	-3.2	-7.3	1.7	25.0	21.9	140.7	62.4	46.2
	等级	II	II	II	I	II	I	I	I	II	II	III	II	II
B 层	P_c (%)	38.9	27.4	30.3	5.5	28.3	-15.8	25.9	9.2	12.6	9.3	123.1	53.8	39.3
	等级	II	II	II	I	II	I	II	I	II	I	III	II	II

注： P_a 是本研究的 A 层和“七五”研究的 A 层相比较的变化百分率； P_c 是本研究的 C 层和“七五”研究的 C 层相比较的变化百分率。

为 II 级，含量属于轻度变化，元素的积累性为低积累；Se (123.1%) 的变化等级为 III 级，含量属于中度变化，元素的积累性为中积累。

同时，背景点 A 层和 C 层中，A 层中只有 Hg 和 F 的变化值为负值（下降），C 层中只有 F 的变化值为负值（下降），其他 11 种元素变化值均为正值（上升），

这可能是由于背景点土壤中 Hg 和 F 主要受自然风化、雨水淋洗等作用影响,而其他 11 种元素含量存在明显上升,特别是 Se、V、Zn 和 Co 的含量与“七五”背景值对比有较明显的上升趋势。改革开放以来,广东省经济以年均两位数的速度增长,经济总量稳居全国首位,经济的快速增长带来严重的生态环境问题,工业“三废”排放、矿山无序开采和冶炼、肥料和农药大量施用以及土地利用方式改变,造成土壤中污染物含量不断累积。

2.3 土壤中无机元素含量垂直变化分析

为了研究土壤无机元素含量的垂直变化情况,本研究将 A 层和 C 层土壤无机元素含量变化情况

进行比较。从表 5 可以看出: As、Co、Cr、F、Hg、Mn、Ni、V、Zn 的含量随剖面层向下呈逐渐增加趋势,变化趋势为 Co (26.5%) > As (21.7%) > Cr (18.7%) > Mn (18.5%) > V (12.5%) > Zn (12.1%) > Ni (5.1%) > F (4.6%) > Hg (1.0%), Cd、Pb 和 Cu 的含量呈减少趋势,变化值分别为 -29.8%、-3.7% 和 -1.8%,而 Se 的含量基本没有变化。土壤无机元素含量有向土壤下层积累的趋势,其原因与成土母质和土壤淋溶造成有关^[1],广东省的表层土壤黏粒少,有机质含量低,对无机元素的吸附和滞留作用差,再加上南方雨水较多,土壤淋溶强烈。

表 5 土壤中无机元素含量垂直变化对比

Table 5 Comparison of vertical changes of inorganic element concentrations in soils

元素名称	As	Cd	Co	Cr	Cu	F	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
P_{ac-1} (%)	21.7	-29.8	26.5	18.7	-1.8	4.6	1.0	18.5	5.1	-3.7	0	12.5	12.1

注: P_{ac-1} (%) 是本研究的 A 和 C 层相比较的变化百分率。

3 结论

(1) 受地形、成土母质、土壤类型和人为等因素的影响,广东省土壤无机元素含量差异不一致,区域变化幅度较大,土壤元素分布异质性较强。

(2) 与“七五”背景值对比,本次研究的 A 层土壤中 Hg、F、Mn 和 Cr 的含量属于基本无变化,V、Cu、Zn、Co、Ni、As、Pb 和 Cd 的含量属于轻度变化,Se 的含量属于中度变化;C 层土壤中 Cr、Mn 和 Pb 的含量属于基本无变化,V、Zn、As、Co、Cu、Cd、Hg、Ni 和 F 的含量属于轻度变化,Se 的含量属于中度变化;并且只有 A 层的 Hg 和 A、C 两层的 F 的变化值为负值(下降),其他 11 种元素变化值均为正值(上升),特别是 Se、V、Zn 和 Co 的含量与“七五”背景值对比有较明显的上升。

(3) As、Co、Cr、F、Hg、Mn、Ni、V 和 Zn 的含量随剖面向下层呈增加趋势,Cd、Pb 和 Cu 的含量呈减少趋势,而 Se 的含量基本没有变化,大部分无机元素有向土壤下层积累的趋势。

参考文献:

- [1] 刘江生,王仁卿,戴九兰,张永利,王强. 山东省黄河故道区域土壤环境背景值研究. 环境科学, 2008, 29(6): 1699-1704
- [2] Chen M, Ma LQ, Hoogeweg CG, Harris WG. Arsenic background concentrations in Florida USA. surface soils: Determination and interpretation. Environmental Forensics, 2001,

2: 117-126

- [3] Gough LP, Severson RC, Jackson LL. Baseline element concentrations in soils and plants, bull Island, cape romain national wildlife refuge, South Carolina, USA. Water, Air and Soil Pollution, 1994, 74: 1-17
- [4] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. Environmental Pollution, 2001, 114: 313-324
- [5] Blaser P, Zimmermann S, Luster J, Shotyk W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. The Science of the Total Environment, 2000, 249: 257-280
- [6] 夏增禄, 李森照, 李廷芳, 巴音. 土壤元素背景值及其研究方法. 北京: 气象出版社, 1987: 3
- [7] Ma LQ, Tan F, Harris WG. Concentration and distributions of eleven metals in Florida soils. Journal of Environmental Quality, 1997, 26: 769-775
- [8] Holmgren GGS, Meyer MW, Chaney RL, Daniels RB. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. Journal of Environmental Quality, 1993, 22: 335-348
- [9] Chen JS, Wei FS, Zhang CJ, WU Y, Adriano DC. Background concentrations of element in soils of China. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 57/58: 699-712
- [10] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科

- 学出版社, 1990: 329-380
- [11] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 郑国砥. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122
- [12] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究. 中国生态农业学报, 2008, 16(4): 848-852
- [13] 汪庆华, 董岩翔, 周国华, 郑文. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值. 生态与农村环境学报, 2007, 23(2): 81-88
- [14] 方元, 吴志峰, 杨春林. 广东省土壤铜环境背景值空间变异研究. 土壤通报, 2008, 39(3): 647-651
- [15] 杨国义, 张天彬, 万洪富, 罗薇, 高原雪. 广东省典型区域农业土壤中重金属污染空间差异及原因分析. 土壤, 2007, 39(3): 387-392
- [16] 杨国义, 罗薇, 高家俊, 张天彬, 万洪富, 高原雪. 广东省典型区域蔬菜重金属含量特征与污染评价. 土壤通报, 2008, 39(1): 133-136
- [17] Sauerbeck DR. Plant, element and soil properties governing uptake and availabilities of heavy metals derived from sewage sludge. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 57/58: 227-237

Changes of Background Values of Inorganic Elements in Soils of Guangdong Province

ZHANG Shan-ling^{1,2}, YANG Guo-yi³, LUO Wei³, GUO Shu-hai²

(1 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3 Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 501650, China)

Abstract: A retrospective investigation on the background values of some inorganic elements including As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V and Zn in soils of Guangdong Province, China was conducted to study their trend in the past several decades. In comparison with the results obtained from The Seventh Five-year Plan of China, background concentrations of all elements were increased, especially for Se, V, Zn and Co, with the exception of Hg and F in A horizon and F in C horizon which were decreased. In addition, with the increase of sampling depth (from A to C horizon), background concentrations of As, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, V and Zn were increased, but the reverse trend was observed for Cd, Pb, and Cu. No change of Se concentration in background samples of Guangdong was observed. The reason for changes of background concentration of any elements that happened was analyzed.

Key words: Soil, Background value, Inorganic element, Changing trend