

贵阳市表层土壤中砷的地球化学基线及污染状况研究^{*}

王 济^{1,2} 曾希柏¹ 王世杰³ 白玲玉¹ 欧阳自远³

(1 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

(2 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001)

(3 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

GEOCHEMICAL BASELINE AND CONTAMINATION OF As IN SURFACE SOIL OF GUIYANG, CHINA

Wang Ji^{1,2} Zeng Xibai¹ Wang Shijie³ Bai Lingyu¹ Ouyang Ziyuan³

(1 Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture Chinese Academy of Agricultural Sciences Beijing 100081, China)

(2 School of Geographic and Environmental Sciences Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

(3 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002 China)

关键词 砷; 基线; 土壤; 污染; 贵阳

中图分类号 X142 文献标识码 A

环境地球化学基线 (Environmental geochemical baseline) 一词出现在国际地质对比计划的国际地球化学填图项目 (GCP259) 和全球地球化学基线项目 (GCP360) 中, 在国际地球化学填图计划中, 环境地球化学基线的定义为地球表层物质中化学物质 (元素) 浓度的自然变化^[1]。但随着人们对环境地球化学基线问题研究的深入, 环境地球化学基线的定义也不断明确: 地球化学基线将某一地区或数据集合作为参照时某一元素在特定物质中 (土壤、沉积物、岩石) 的自然丰度, 并可以表述为区分地球化学背景和异常的单一的极限^[2]。基线与取样时间、取样地点、取样方法、测试方法、分析技术等有关^[3]。

砷是剧毒的元素之一, 具有致畸、致突变和致癌的作用。土壤中砷污染主要来源于化学工业、有色金属开采和冶炼工业及电子工业等排放的含砷三废及含砷农药和化肥的使用^[4], 并且随着工农业的发展, 农田中的砷有增无减^[5,6]。贵州省作为我国西部的生态屏障, 贵阳市作为我国首个循环经济生态环保城市, 重金属污染的研究有重要意义。掌握贵阳市土壤环境中主要污染元素的背景状况是

环境科学的一项基础工作, 它不仅了解其含量、分布特征, 为环境污染作出评价, 而且可以对环境状况进行预测预报, 同时趋利避害, 利用市场等经济手段引导重金属超标地块进行花卉、绿化苗木、草坪等不进入食物链产品的生产, 或退耕还林, 用做生态、环境用地。

本文以土壤环境地球化学基线研究为主线, 以贵州省贵阳市为研究区域, 将表层土壤中砷元素的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合, 建立区域土壤环境地球化学基线, 选用合适的判别指标判识自然作用过程与人类活动过程对土壤环境的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区选择贵州省贵阳市。贵阳市位于贵州省中部云贵高原东斜坡地带, 地处东经 106° 07' ~ 107° 17', 北纬 26° 11' ~ 27° 22' 之间, 属滇东高原到湘西丘陵之间的过渡地带, 地形地貌多样, 海拔高, 纬

* 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAD05B01 和 2007BAD89B03)、贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2007] 2165 号) 资助
作者简介: 王 济 (1975 ~), 男, 贵州贵阳人, 博士, 教授, 硕士研究生导师。主要从事土壤重金属污染与喀斯特环境研究。E-mail wang_j@gzu.edu.cn

度低,具有亚热带湿润温和型气候的特点。冬无严寒,夏无酷暑,雨量充沛,无霜期长。年均气温 15℃,年均降水量 1 197 mm,年日照 1 278 h 左右,年相对湿度 76.9%,无霜期 270 d 左右。

全市土地总面积 8 046 km²,其中贵阳市城区(含云岩、南明、小河)、贵阳市郊区(含花溪、白云、乌当)、清镇市、修文县、开阳县、息烽县面积分别为 158 km²、2 248 km²、1 492 km²、1 071 km²、2 026 km²、1 051 km²,分别占全市面积的 1.97%、27.99%、18.58%、13.33%、25.22%、12.91%。

全市土壤总面积 80.30 万 hm²,有黄壤、黄棕壤、石灰土、石质土、粗骨土、紫色土、沼泽土、水稻土、山地草甸土 9 个土类。其中黄壤、石灰土和水稻土面积分别为 33.35 万 hm²、20.21 万 hm²和 11.56 万 hm²,分别占土壤总面积的 41.53%、25.17%和 14.40%。

贵阳自震旦纪到中三叠世,长期处于海相环境,连续沉积了上万米厚的沉积岩,其中碳酸盐岩层累计厚度可达 8 500 m。晚三叠世中期以后,燕山运动使贵阳全面隆升成陆,从此结束了海相地层的发育历史。其中碎屑岩类 15.56 万 hm²,占总面积 19.38%;碳酸岩类 64.74 万 hm²,占总面积 80.62%,其中又包括石灰岩 32.91 万 hm²,占总面积 40.98%,白云岩 31.64 万 hm²,占总面积 39.40%,灰岩夹白云岩或白云岩夹灰岩 0.19 万 hm²,占总面积 0.24%。

1.2 样品采集与分析

由于采样面积较大,地势不平坦,土壤不够均匀,故对每一个采样点均采用蛇形采样布点法。采样土层为 5~15 cm 的表土层。样品除去石块、残根等杂物,磨碎过筛备用。取样点分布于贵阳市 75 个乡镇 486 个村,其中取样乡镇占全市乡镇比例的 90.36%,取样村占全市村的比例为 37.87%。样品采集点分布见图 1。共采集样品 486 个。2002 年 1 月 19 日至 3 月 4 日,采集土壤样品 66 个;2002 年 7 月 11 日至 10 月 11 日,采集土壤样品 420 个。样品中砷的浓度用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定(GB/T 17134-1997)^[17]。

1.3 数据处理

对采集的大量试验数据,选用 Excel Arc View 软件进行计算、分析,并计算下列参数。

1.3.1 基线值 相对累积总量分析方法:元素的浓度值呈对数正态分布,在相对累积密度(Relatively accumulative density RAD)与元素浓度

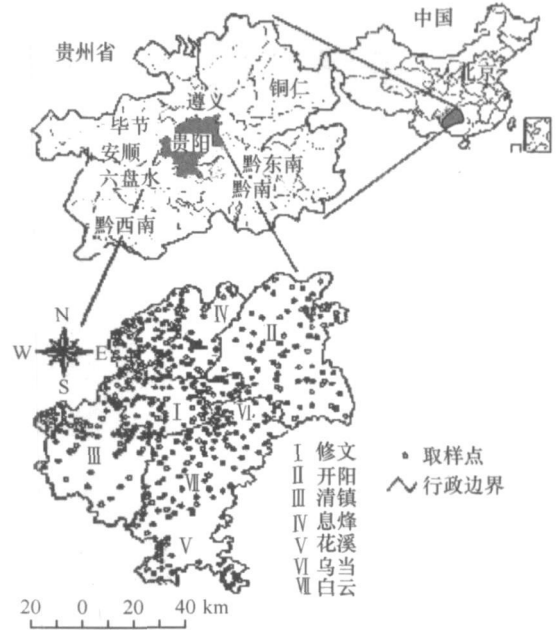


图 1 样品采集点分布图

的双对数分布图中,分布曲线的拐点处元素的浓度值即为该元素背景与异常的分界线,在小于分界点的元素浓度数据的平均值加 2 倍标准差的控制线,通常是元素的背景值范围^[8]。

相对累积频率分析方法:采用正常的十进制坐标,而累积频率-元素浓度的分布曲线可能存在两个拐点,值较低的点代表元素浓度的上限(基线范围),小于样品元素浓度的平均值或中值可以为基线值;较高点则代表异常的下限(人类活动影响的部分),而二者之间的部分可能与人类活动有关,也可能无关。若分布曲线近似呈直线,则所测样品的浓度可能本身就代表了背景范围(基线)^[9-12]。

1.3.2 地质累积指数(Geoaccumulation index, I_{geo})

通常称为 Muller 指数^[13,14],是 20 世纪 60 年代晚期在欧洲发展起来的广泛用于研究沉积物中重(类)金属污染程度的定量指标,其表达式如下:

$$I_{geo} = \lg_2 \left[\frac{C_n}{1.5 \cdot BE_n} \right] \quad (1)$$

其中, C_n 表示样品中元素的浓度, BE_n 表示基线浓度, 1.5 为修正指数,通常用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响。

地质累积指数可分为几个级别,如 Forstner 等分为 7 个级别^[15](以下简称 F 分级),而 Anon 则分为 5 个级别^[16](以下简称 A 分级),不同的级别分别代表不同的重金属污染程度(表 1)。

表 1 地质累积指数不同级别代表的重金属污染程度

I_{geo}	F 分级级别 ¹⁾	污染程度	I_{geo}	A 分级级别 ²⁾	污染程度
< 0	1	无污染	< 0	1	无污染或轻度污染
0~ 1	2	无污染~中度污染	0~ 1	2	中度污染
1~ 2	3	中度污染	1~ 3	3	中度污染或强污染
2~ 3	4	中度污染~强污染	3~ 5	4	强污染
3~ 4	5	强污染	> 5	5	极强污染
4~ 5	6	强污染~极强污染	> 5	7	极强污染

1) 源自文献 [15]; 2) 源自文献 [16]

1.3.3 污染程度 (Contamination degree, CD) 是评价重金属污染最直观且常用的参数之一, 该参数表示的是被检测重金属的超标情况, 可表示如下^[17, 18]:

$$CD = \frac{C_i}{C_A} - 1 \quad (2)$$

其中, C_i 表示砷元素第 i 个样品的分析值 (样品中砷的浓度), C_A 表示环境中砷元素浓度的允许上限, 一般为土壤环境质量标准。

2 结果与讨论

2.1 砷含量的统计学分析

贵阳市表层土壤中砷的平均含量为 18.09 mg kg^{-1} , 标准差为 11.57 mg kg^{-1} , 486 个样品最大值为 79.0 mg kg^{-1} , 出现在清镇市卫城镇永乐村。

在清镇市的暗流—卫城、开阳县马场—哨上以及清镇市王家院、水塘等地砷含量较高; 在全市北部和南部含量较低。95.9% 的样品测值小于等于 40 mg kg^{-1} 。各县(市)、区的极值、均值及方差等统计数据见表 2。其中均值为算术平均值。砷的不同含量区间频数统计于图 2。频数最高区及次高间为 $5 \sim 15$ 、 $15 \sim 25 \text{ mg kg}^{-1}$ 段, 其分布为偏态分布。

2.2 贵阳市表层土壤中砷基线的确定

贵阳市表层土壤中砷元素浓度与相对累积密度的双对数分布曲线见图 3 图中拐点 (图中黑点所示) 对应的元素浓度值为 17.2 mg kg^{-1} , 则砷元素背景与异常的分界值即为 17.2 mg kg^{-1} 。再对小于 17.2 mg kg^{-1} 的所有取样点进行统计分析, 该段砷元素的平均含量为 11.45 mg kg^{-1} , 其加 2 倍标准差 3.70 mg kg^{-1} 的控制线, $7.75 \sim 15.15 \text{ mg kg}^{-1}$ 即为贵阳市表层土壤中砷元素的基线值范围。

表 2 贵阳市表层土壤砷含量统计分析

研究区	样本数 (个)	最小值 (mg kg^{-1})	最大值 (mg kg^{-1})	均值 (mg kg^{-1})	方差	标准差	变异系数
贵阳市	486	2.70	79.00	18.09	133.8	11.57	0.64
城区农村 ¹⁾	10	5.40	34.80	16.67	102.8	10.14	0.61
花溪区	53	3.20	36.30	13.92	157.4	12.55	0.90
乌当区	45	8.50	59.10	24.96	159.4	12.63	0.51
白云区	25	8.30	32.50	18.68	58.97	7.68	0.41
开阳县	78	2.70	76.10	16.66	209.6	14.48	0.87
息烽县	75	2.80	32.00	14.27	37.26	6.10	0.43
修文县	121	4.30	59.30	18.57	89.82	9.48	0.51
清镇市	79	3.10	79.00	21.29	228.4	15.11	0.71

1) 城区农村包括南明区、云岩区和小河区的农村部分

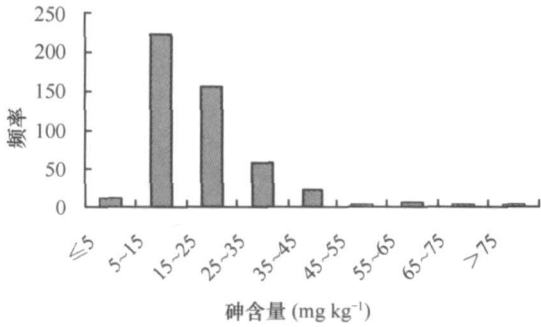


图2 贵阳市表层土壤砷含量分布频率直方图

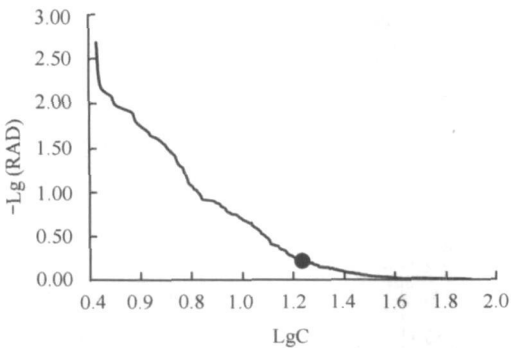


图3 贵阳市土壤砷元素浓度与相对累积密度的双对数分布曲线

如图4所示,贵阳市表层土壤砷元素浓度与累积频率分布曲线存在两个拐点(图中黑点所示):拐点1为 13.0 mg kg^{-1} ,拐点2为 29.0 mg kg^{-1} 。拐点1代表元素浓度的上限(基线范围),小于拐点1的样品砷元素浓度的平均值 9.04 mg kg^{-1} 或中值 9.20 mg kg^{-1} 可以为基线值;较高点 29.0 mg kg^{-1} 可能代表异常的下限(人类活动影响的部分),而二者之间的部分可能与人类活动有关,也可能无关。

综合考虑以上两种计算结果,本研究以 9.04 mg kg^{-1} 作为贵阳市表层土壤砷元素的基线值,背景

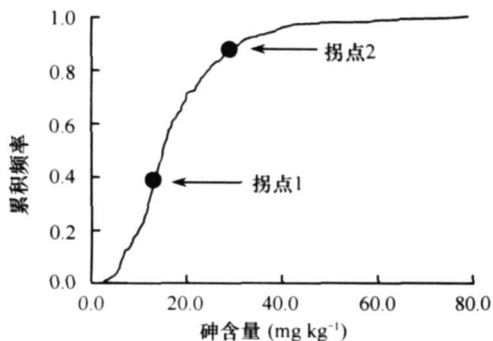


图4 贵阳市表层土壤砷元素含量概率函数

与异常的分界值为 17.2 mg kg^{-1} ,砷含量大于 29.0 mg kg^{-1} 的表层土壤可能与人类活动有关。

2.3 地质累积指数和污染程度分析

通过式(1)得出贵阳市表层土壤中砷的地质累积指数。按照F分级,在贵阳市表层土壤中,41%无污染,43%的表层土壤在无污染至中度污染之间,14%的中度污染,只有2%的表层土壤介于中度污染至强污染之间;按照无污染土壤所占比例的大小:乌当区 < 修文县 < 白云区 < 清镇市 < 息烽县 < 城区农村 < 开阳县 < 花溪区。

按照A分级,在贵阳市表层土壤中砷的污染情况为41%无污染或轻度污染,43%的表层土壤中度污染,16%的表层土壤介于中度污染至强污染之间。

本文采用国家一级自然标准(自然背景)(GB 15618-1995) 15 mg kg^{-1} ^[19],通过式(2)计算砷的污染程度。结果显示:贵阳市表层土壤中砷的污染程度最大值为4.27,最小值为-0.81,均值为0.206。244个取样点的表层土壤污染程度小于0,即50.2%的表层土壤未受到砷的污染。187个点的污染程度介于0~1之间;42个点介于1~2之间;6个点介于2~3之间;7个点大于3。97%的表层土壤污染程度小于2,总污染程度略大于0,即贵阳市表层土壤受到类金属污染元素砷的轻微污染。

用地质累积指数(I_{geo})和污染程度(CD)计算贵阳市表层土壤中砷的污染状况时,地质累积指数分析是用本文所得的基线值计算得出,而污染程度分析则是按照国家颁布的自然土壤的环境背景值计算而得,故二者相对独立。而两种方法计算出的贵阳市表层土壤中砷的污染状况大致相同,即43%左右的表层土壤对于砷元素而言,甚为“洁净”,40%的表层土壤受到人为影响,但尚未形成污染,15%的表层土壤受到砷的污染。

参考文献

- [1] Salmi R, Tarvainen T. The problem of defining geochemical baseline: A case study of selected elements and geological materials in Finland. J. Geochemical Exploration, 1997, 60(1): 91~98.
- [2] Salmi R, Gregorauskiene V. Consideration regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. Applied Geochemistry, 2000, 15: 647~653.
- [3] Salmi R. Recent large-scale geochemical mappings in Europe. 27th Nordic Geological Winter Meeting, Oulu, Finland, 2006.
- [4] 王永, 徐仁扣. As(III)在可变电荷土壤中的吸附与氧化的初

- 步研究. 土壤学报, 2005, 42(4): 609~613
- [5] 胡钟胜, 章钢娅, 王广志, 等. 修复剂对烟草吸收污染土壤中砷的改良研究. 土壤, 2006, 38(2): 200~205
- [6] Zhou D M, Chen H M, Hao X Z, *et al*. Fractionation of heavy metals in soils as affected by soil types and metal load quantity. *Pedosphere*, 2002, 12(4): 309~319
- [7] 国家环境保护总局. 土壤质量总砷的测定: 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 (GB/T17135-1997). 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- [8] Lepeltier C. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Environmental Geology*, 1969, 64: 538~550
- [9] Bauer I, Bor J. Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Boden Kennzeichnung der Empfindlichkeit der boden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenen Grundgehalt, pedogener An und Abreicherung sowie anthropogener Zusatzbelastung. Teil 2. Texte 56, Umweltbundesamt, Berlin, 1993
- [10] Bauer I, Bor J. Lithogene, geogene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lobboden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd. *Mainzer Geowissenschaften*, 1995, 24: 47~70
- [11] Bauer I, Spemger M, Bor J. Die Berechnung Lithogener und geogener Schwermetallgehalte von Lobboden an Beispielen von Cu, Zn und Pb. *Mainzer Geowissenschaften*, 1992, 21: 47~70
- [12] Matschullat J, Ottenstein R, Reinann C. Geochemical background-Can we calculate it? *Environmental Geology*, 2000, 39(9): 990~1000
- [13] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 1969(2): 108~118
- [14] Forstner U, Muller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments. Geochemical background man's influence and environmental impact. *Geojournal*, 1981(5): 417~432
- [15] Forstner U, Ahlf W, Calmano W, *et al*. Sediment criteria development contributions from environmental geochemistry to water quality management. *In*: Heling D, Rothe P, Forstner U, *et al*, eds. *Sediments and Environmental Geochemistry: Selected Aspects and Case Histories*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1990, 311~338
- [16] Anon. Die Lahn. Ein Fließgewässersystem. Niederrheinische Regierungspräsidium Gießen, 1994, 87
- [17] Rapant S, Vranak, Bodis D. Geochemical Atlas of the Slovak Republic. Groundwater. Geology Survey Slovak Republic, 1997, 127
- [18] Rapant S, Raposova M, Bodis D, *et al*. Environmental geochemical mapping program in the Slovak Republic. *J. Geochemical Exploration*, 1999, 66(2): 151~158
- [19] 国家环境保护总局. 土壤环境质量标准 (GB15618-1995). 北京: 中国环境科学出版社, 1995