

基于标准化方法和统计分析法的土壤重金属环境基线值分析比较

范俊楠¹, 贺小敏¹, 杜维¹, 熊晶¹, 宋国强¹, 张明杰², 杨洁²

1. 湖北省生态环境监测中心站, 武汉 430072; 2. 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 武汉 430034

摘要 通过监测研究区域 208 个监测点位表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的含量, 并以此为基础获得区域表层土壤重金属环境基线值, 以及区域表层土壤重金属环境基线值相对于本底值的变化累积情况, 以此来判断区域表层土壤重金属受人为活动的扰动程度。采用标准化方法和相对累积频率统计方法, 分别获得基于这两种方法的重金属环境基线值及偏差, 以两者的平均值作为研究区域表层土壤重金属环境基线值。结果显示: 研究区域监测点位表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 分别有 17.3%、1.0%、4.3%、0.0%、2.4%、3.8%、1.9%、0.0% 的监测点位超出了农用地土壤污染风险筛选值限值, 分别有 26.9%、26.0%、29.8%、17.3%、16.8%、20.2%、28.4%、21.6% 的监测点位较区域本底值均有不同程度累积; 基于标准化方法和相对累积频率统计方法两种方法获得的重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的环境基线值平均值分别为 0.22、0.09、13.34、30.7、82.0、29.7、38.0、89.1 mg/kg, 相对偏差为 0.5%~12.0%; 土壤中重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的环境基线值较区域本底值的累积指数分别为 1.5、1.2、1.0、1.1、1.0、1.0、1.0、1.0, 重金属 Cd 的环境基线值较区域本底值有轻度累积, 说明土壤重金属 Cd 已经受到一定程度的人为因素干扰, 但影响程度较小, Hg 有轻度累积的风险, As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 无明显累积。

关键词 土壤污染; 土壤监测; 重金属污染; 土壤重金属; 环境基线值; 土壤地球化学环境; 环境扰动

中图分类号 X 53; X 820.4 文献标识码 A 文章编号 1000-2421(2021)01-0160-08

对于土壤环境而言, 环境地球化学基线反映土壤地球化学环境自然演变的结果, 又体现出人为因素对土壤地球化学环境的影响, 至少包含土壤的自然本底和人为累积的程度两个方面^[1]。由于土壤环境受人类活动影响范围广大, 以区域土壤本底值、环境容量、质量标准限值等揭示人类活动对该区域土壤环境中化学物质分布的扰动情况存在一定的局限性^[2-4]。目前, 反映人为活动对土壤重金属的积累状况最敏感的指标是土壤重金属基线值, 已有的相关研究倾向是将基线值作为本底和异常的界限, 判别人为活动造成的环境扰动的标准, 被定义为受人类活动干扰的地球化学本底上限值, 或人类活动影响的下限值, 即低于基线的部分作为地球化学本底, 高于基线值的部分作为地球化学异常^[5-6]。本底值和基线值分别代表了土壤自然环境和被扰动的土壤自

然环境中元素的平均值。

确定元素环境基线值的统计方法有多种, 如标准化方法计算、相对累积总量分析以及相对累积频率分析等, 其中以标准化方法和相对累积频率分析方法的应用相对较为广泛^[7]。标准化的核心问题之一就是标准因子的选择, 原则上要依据研究区的地质特征、扰动状况以及环境特点, 选择非输入性特征元素作为标准因子, 在实际应用中会因标准因子的选择不同而导致结果存在一定的差异^[8-9]。相对累积频率分析最关键的步骤是确定元素浓度与累积频率分布曲线中的拐点, 在分布曲线中的拐点分布不是很明显的情况下, 往往会以一定数值的累积频率对应的浓度值来代替拐点, 在实际应用中也会对结果造成一定的影响^[9-10]。

本研究通过监测研究区域内 208 个表层土壤重

收稿日期: 2020-06-22

基金项目: 国家环保公益性科研项目(201509031)

范俊楠, E-mail: 112115590@qq.com

通信作者: 贺小敏, E-mail: 39208454@qq.com

金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的含量水平,获得研究区域表层土壤重金属元素环境基线值,以及区域表层土壤重金属元素环境基线值相对于本底值的变化累积情况,以此来判断区域表层土壤重金属元素受人为活动的扰动程度,旨在为环境管理部门对区域土壤重金属污染成因判别、管控治理、风险预警与评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域样品采集

以东经 108°21'42"~116°07'50"、北纬 29°01'53"~33°16'47"之间区域范围为研究区域,研究区域内土壤地带主要为中亚热带的红壤黄壤地带和北亚热带的黄棕壤,少量为潮土、水稻土、石灰土以及紫色土等非地带性土壤,其中,红壤土面积占土壤总面积的 14.0%,黄壤土约占 18.8%,黄棕壤土约占 41.0%,潮土、石灰土、紫色土、水稻土、黄褐土及其他土壤类型约占 26.2%。

为获得具有代表性的土壤环境基线值监测点位,真实反映区域土壤环境基线值,本研究参考《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)标准中区域环境土壤背景采样原则,在研究区域内布设了 208 个土壤环境基线值监测点位,以监测点位的经纬度为中心,周边 20 m×20 m(长×宽)范围为样品采集区域,采用双对角线采样方法在采样区域内采集 5 个分点的表层 20 cm 深度土壤样品进行混合,四分法分取,获得具有代表性的土壤样品。

1.2 样品测试与数据处理

将采集的土壤样品带回实验室,自然风干,研磨至全部通过孔径 2 mm 筛网,充分混匀后再研磨,过孔径 0.149 mm 筛网和孔径 0.075 mm 筛网。依据《土壤 pH 值的测定 电位法》(HJ 962—2018)、《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 1 部分:土壤中总汞的测定》(GB/T 22105.1—2008)、《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定》(GB/T 22105.2—2008)、《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138—1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139—1997)、《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)、《土壤和沉积物无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ

780—2015)等标准分析方法测试土壤 pH 和元素 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Fe(以 Fe₂O₃ 计)、Sc、Rb、Cs、Eu 的含量。

样品分析测试过程严格执行标准分析方法的质量控制与质量保证措施,平行样品测试结果的相对偏差范围为 0.0%~14.8%,基体加标样品测试结果的回收率范围为 85.6%~112%,标准物质测试结果都在认定值及不确定度范围内。本研究数据统计、处理及图件制作均在 Excel 2003 中完成。

1.3 研究方法

1) 标准化方法。将重金属元素 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 与惰性元素(或称标准因子)进行相关性分析,按公式(1)建立二者之间的线性回归方程,即基线模型。标准因子的选择需要考虑避免人为活动对环境的影响,一般选择 Al(以 Al₂O₃ 计)和 Fe(以 Fe₂O₃ 计)等元素。此外,Li、Sc、Rb、Y、Cs、Sm 和 Eu 等元素也可作为标准化方法的标准因子^[11-13]。Al 元素是铝硅酸盐矿物最重要的组成之一,常被用于代表粒度变化的标准因子;在人类活动引起的金属输入量较自然来源低时,可选用 Fe 元素作为标准化方法计算的标准因子;Li、Sc、Rb、Y、Cs、Sm、Eu 等元素主要作为富集微量元素的黏土矿物示踪剂^[8,11-13]。本研究中的监测点位主要是土壤本底调查点位,基本没有上述惰性元素的外源输入。因此,本研究选用 Fe、Al 及上述惰性元素作为标准化方法计算的标准因子。

$$C_m = aC_n + b \quad (1)$$

式(1)中, C_m 为重金属元素的测量质量浓度,mg/kg; C_n 为标准因子的测量质量浓度,mg/kg; a 、 b 为回归常数,数据处理通过 95%的统计检验,落在 95%置信区间内的样品代表基线的范围,将落在 95%置信区间外受到人为污染的样品剔除,统计分析获得回归常数 a 、 b 的值。

根据区域监测点位的惰性元素的含量的平均值,按公式(2)可以计算得到区域土壤重金属元素 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的基线平均值。

$$\overline{B}_m = a\overline{C}_n + b \quad (2)$$

式(2)中, \overline{B}_m 为重金属元素 m 的基线平均值,mg/kg; \overline{C}_n 为区惰性元素的平均含量,mg/kg; a 、 b 为回归常数。

2) 相对累积频率方法。参考文献[10,14]方法,采用相对累积频率与元素浓度十进制坐标,根据区域土壤重金属含量构建相对累积频率和元素浓度的分布曲线。

3) 元素本底变化率。根据研究区域土壤环境元素的基线值和本底值,按公式(3)计算研究区域土壤环境元素的本底变化率,用来反映研究区域土壤环境受人为扰动的程度^[15]。

$$\Delta RC_i = \frac{GBL_i - GBG_i}{GBG_i} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中, ΔRC_i 为区域土壤环境元素*i*的自然本底变化率; GBL_i 为区域土壤环境元素*i*的基准值; GBG_i 为区域土壤环境元素*i*的本底值。

4) 元素累积性评价。根据研究区域监测点位土壤元素监测结果和本底值,按公式(4)计算研究区域监测点位土壤元素相对于本底值的累积指数,用来反映现阶段区域土壤环境元素相对于本底的累积程度^[7-8]。累积指数 A_i 分级如下: $A_i \leq 1.2$ 表示元素相对于本底无明显累积; $1.2 < A_i \leq 1.5$ 表示有轻度累积; $1.5 < A_i \leq 2.0$ 表示有中度累积; $A_i > 2.0$ 表示有重度累积。

$$A_i = \frac{C_i}{B_i} \quad (4)$$

式(4)中, A_i 为区域土壤环境元素*i*的单项累积指数; C_i 为区域土壤环境元素*i*的含量,mg/kg; B_i 为区域土壤环境元素*i*的本底值。研究区域表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的背景本底值分别为 0.172、0.080、12.3、26.7、86.0、30.7、37.3、83.6 mg/kg^[16]。

2 结果与分析

2.1 土壤表层重金属含量水平

研究区域土壤表层重金属含量(mg/kg)分别为: Cd 0.05~8.97、Hg 0.014~0.870、As 0.91~68.79、Pb 12.6~98.7、Cr 11.4~580.1、Cu 5.5~219.7、Ni 4.1~195.5、Zn 30.6~162.7。研究区域土壤表层重金属含量基本参数特征统计见表 1。将研究区域土壤表层重金属含量与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中农用地土壤污染风险筛选值相比较,土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 分别有 17.3%、1.0%、4.3%、0.0%、2.4%、3.8%、1.9%、0.0% 的监测点位超出了农用地土壤污染风险筛选值限值,说明研究区域部分监测点位表层土壤可能存在土壤受污染的风险,表层土壤元素组成已经受到一定程度的外源因素影响。

2.2 标准化方法计算结果

将研究区域土壤表层重金属含量测试结果进行统计,计算重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 含量的 95% 的置信区间范围,通过比较目标元素 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 与 Al、Fe、Li、Sc、Rb、Y、Cs、Sm、Eu 等元素的线性关系,以及监测点位土壤样品周边可能的的外源输入情况,筛选出与目标元素线性相关性较好的标准因子,拟合区域土壤环境重金属基准值与标准因子线性回归方程,计算区域土壤环境重金属基准值。研究区域表层土壤重金属环境基线值见表 2。研究区域土壤表层重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的环境基线值分别为 0.28、0.098、12.37、30.20、82.80、30.70、36.40、85.40 mg/kg。

表 1 区域表层土壤中重金属含量基本参数特征统计

Table 1 The basic characteristics statistical results of heavy metals concentration in regional surface soil

mg/kg

重金属 Heavy metals	顺序统计量 Order statistics									平均值 Average value	标准差 Standard deviation	变异系数/ Variable coefficient
	最小值 Minimum	5%值 5% value	10%值 10% value	25%值 25% value	50%值 50% value	75%值 75% value	90%值 90% value	95%值 95% value	最大值 Maximum			
Cd	0.05	0.08	0.10	0.13	0.19	0.33	0.44	0.60	8.97	0.29	0.63	219.0
Hg	0.014	0.028	0.036	0.053	0.080	0.116	0.171	0.205	0.870	0.099	0.093	93.0
As	0.91	2.86	4.24	7.55	11.47	14.82	17.74	20.77	68.79	11.87	7.39	62.3
Pb	12.60	16.07	19.70	25.40	29.05	33.60	38.80	46.60	98.70	30.40	10.70	35.3
Cr	11.40	37.60	50.20	68.30	78.40	90.70	105.70	119.20	580.10	82.60	44.10	53.3
Cu	5.50	15.40	19.20	23.40	27.70	33.70	45.40	50.30	219.70	31.10	18.60	59.9
Ni	4.10	14.10	20.40	28.60	35.40	43.50	49.60	55.10	195.50	36.40	17.10	46.9
Zn	30.60	51.00	56.20	68.10	84.80	99.40	115.90	121.50	162.70	84.70	23.30	27.5

表 2 基于标准化法的区域表层土壤重金属元素环境基线值

Table 2 Environmental baseline values of heavy metal elements in regional surface soil based on standardization method

重金属 Heavy metals	95%置信区间/(mg/kg) 95% confidence interval	回归方程 Regression equation	回归系数(r) Regression coefficient	标准因子 Standard factor	基线值 \bar{B}_m /(mg/kg) Baseline values
Cd	0.20~0.38	$y=8.00 \times 10^{-4}x + 0.194$	0.419 9	Rb	0.28
Hg	0.087~0.112	$y=-6.00 \times 10^{-5}x + 0.105$	0.178 9	Rb	0.098
As	10.86~12.89	$y=0.263x + 10.200$	0.389 1	Cs	12.37
Pb	28.90~31.90	$y=0.113x + 28.700$	0.321 9	Sc	30.20
Cr	76.60~88.60	$y=3.28x + 62.70$	0.463 8	Fe ₂ O ₃	82.80
Cu	28.60~33.70	$y=-2.76x + 34.30$	0.288 8	Eu	30.70
Ni	34.10~38.70	$y=-0.256x + 34.300$	0.444 2	Sc	36.40
Zn	81.50~87.90	$y=-0.288x + 81.500$	0.419 4	Sc	85.40

2.3 相对累积频率统计结果

研究区域土壤表层重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 含量的相对累积频率散点图见图 1, 相对累积频率方法统计环境基线值见表 4。由图 1 可知, 部分监测点位表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 含量出现异常值, 说明表层土壤元素组成已经受到一定程度的外源因素影响。理论上分布曲线可能出现 2 个拐点, 低值拐点可能代表元素基线值的上限, 若小于样品元素浓度的平均值或中值即可认为是该元素的基线值; 高值拐点可能代表异常值的下限, 可能是受人类活动影响的部分; 低值

拐点与高值拐点之间的部分可能与人类活动有关, 也可能无关; 若元素含量的分布曲线呈直线或近似于直线, 则所测样品的元素含量可能本身就代表了基线值范围^[10,14]。结合表 3 中区域土壤表层重金属环境基线值统计结果, 可将累积频率分布曲线划分为三部分, 一是小于低值拐点(拐点 1)部分, 代表了样品的基线浓度范围; 二是介于低值拐点(拐点 1)与高值拐点(拐点 2)部分, 该部分既可能遭到人为污染, 也可能没有人为污染; 三是大于高值拐点(拐点 2)部分, 该部分代表的是受到人为扰动的元素的质量浓度。

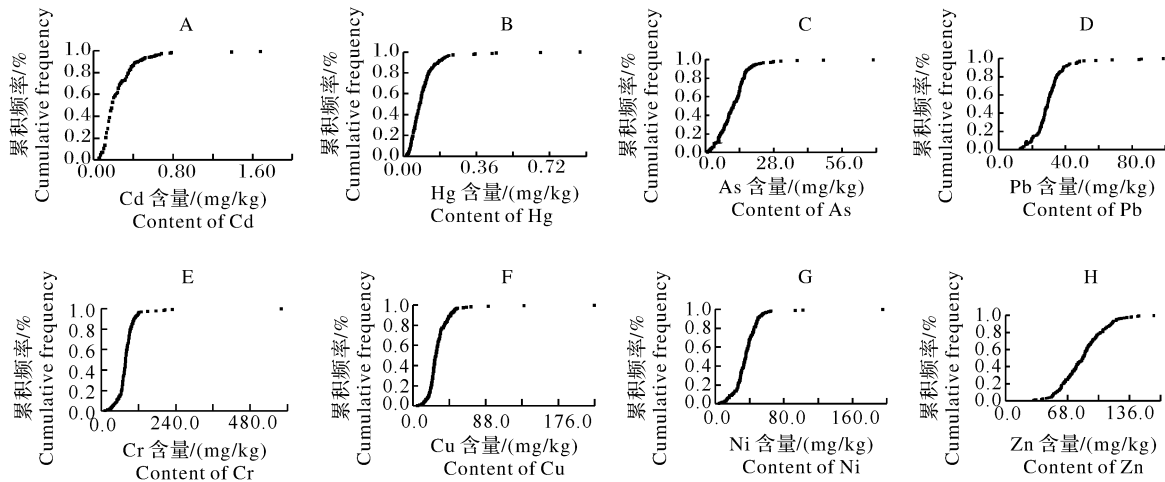


图 1 区域表层土壤样品重金属相对累积频率曲线散点图

Fig.1 The scatter diagram of relative accumulation frequency curve of heavy metals in regional surface soil

表 3 基于相对累积频率的区域表层土壤重金属元素环境基线值

Table 3 The environmental baseline values of heavy metal elements in regional surface soil based on relative cumulative frequencies

项目 Item	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
拐点 1 Inflection point 1	0.22	0.09	13.34	30.70	82.00	29.70	38.00	89.10
拐点 2 Inflection point 2	0.44	0.17	17.63	38.70	105.60	45.40	49.50	115.80
基线值 B_j Baseline values B_j	0.22	0.09	13.34	30.70	82.00	29.70	38.00	89.10

2.4 研究区域表层土壤重金属环境基线值

根据标准化方法计算和相对累积频率方法统计的区域表层土壤重金属环境基线值结果,计算基于这 2 种方法下区域表层土壤重金属环境基线值的平均值和相对偏差,计算结果见表 4。从表 4 可看出,2 种不同方法得出的区域表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 环境基线值比较接近,相对偏差为 0.5%~12.0%,偏差范围与袁峰等^[9]的研究结

果(0.1%~12.5%)相当。2 种方法得出的结果存在一定的差异,造成这种差异的主要原因可能与标准化方法中标准因子的选择不同有关,也可能与统计方法进行统计中低值拐点的确定有关。总体上,基于标准化方法计算和相对累积频率方法统计的区域表层土壤重金属环境基线值的结果可以互相验证,结果比较合理可信。为了减少因不同方法的差异对环境基线值的影响,使得结果更具有代表性,本研究

表 4 区域表层土壤重金属元素环境基线值

项目 Item	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
标准化方法 Standardized method	0.28	0.098	12.37	30.20	82.80	30.70	36.40	85.40
相对累积频率方法 Relative cumulative frequency method	0.22	0.090	13.34	30.70	82.00	29.70	38.00	89.10
平均值 Average value	0.25	0.094	12.86	30.50	82.40	30.20	37.20	87.30
相对偏差/% Relative deviation	12.0	4.3	3.8	0.8	0.5	1.7	2.2	2.1

取基于标准化方法计算和相对累积频率方法统计的区域表层土壤重金属环境基线值的平均值作为研究区域的表层土壤重金属环境基线值。

2.5 研究区域表层土壤重金属本底变化率和累积指数结果

研究区域监测点位表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的累积指数统计见图 2。由图 2 可知,研究区域表层土壤监测点位重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 以无明显累积为主,约占 57.2%~88.0%,轻度累积约占 9.1%~25.0%,中度累积约占 0.5%~12.0%,重度累积约占 0.0%~21.2%,其中,研究区域表层土壤重金属重度累积的监测点位中以 Cd 和 Hg 为主,约占 21.2%和 11.5%。

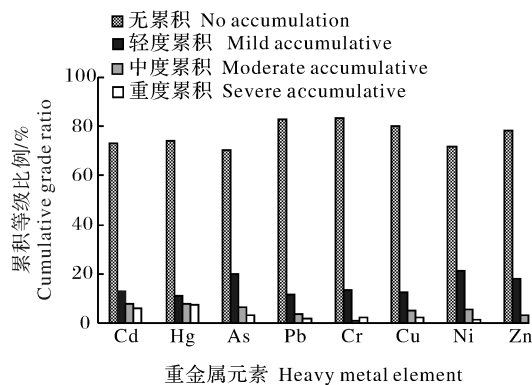


图 2 区域表层土壤重金属累积指数统计结果

Fig.2 The statistical results of heavy metals accumulation index of regional surface soil

根据确定的研究区域表层土壤重金属环境基线值,计算研究区域表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、

Cr、Cu、Ni、Zn 环境基线值的本底变化率和累积指数,本底变化率结果分别为 45.3%、17.5%、4.6%、14.2%、-4.2%、1.6%、0.3%、4.4%,可以看出,Cd、Hg、As、Pb、Cu、Ni、Zn 的环境基线值较本底值增大,Cr 的环境基线值较本底值减小;Cd、Hg、Pb 的环境基线值较本底值变化大于其他元素;累积指数结果分别为 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的环境基线值相对于本底值的累计指数分别为 1.5、1.2、1.0、1.1、1.0、1.0、1.0、1.0,可以看出重金属 Cd 的环境基线值较本底值有轻度累积,Hg 接近轻度累积,As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 无明显累积。

3 讨论

3.1 区域表层土壤重金属元素含量特征分析

研究区域监测点位表层土壤 pH 值平均值为 6.34,重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 含量平均值分别为 0.29、0.098、12.37、30.20、82.80、30.7、36.40、85.40 mg/kg,都未超出《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中农用地土壤污染风险筛选值,说明研究区域表层土壤环境质量整体良好。从变异系数来看,由于区域表层土壤重金属含量受到土壤母质风化、大气沉降和外源输入等因素影响,造成区域表层土壤重金属含量分布具有不均匀性,变异系数越大表示重金属含量变化幅度越大,分布越不均匀^[18]。已有的研究中认为变异系数大于 50%为强分异分布类型,变异系数在 25%~50%为分异分布类型,变异系数小于 25%为均匀分布类型^[19]。区域表层土壤

重金属 Cd、Hg、As、Cr、Cu 变异系数分别为 219%、93.0%、62.3%、53.3%、59.9%，属于强分异分布类型，说明区域表层土壤监测点位的重金属 Cd、Hg、As、Cr、Cu 含量变化幅度较大，可能受成土母质、大气沉降及人类生产活动等因素影响，受外界因素影响的可能性更大^[20]；Pb、Ni、Zn 变异系数分别为 35.3%、46.9%、27.5%，属于分异分布类型，说明其含量虽然有一定的变化，但变化幅度相对较小，受影响的程度相对较小。

3.2 区域表层土壤重金属元素基线值与本底值比较

本研究区域表层土壤重金属除 Cr 之外，Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的环境基线值较本底值已发生了一定程度增大。随着人类活动的广度和深度的不断加强，一定程度地改变着区域本底监测点位的化学元素自然本底^[21-22]。采用元素本底的变化率(ΔRC_i)来客观评价本底的变化状况，当 $\Delta RC_i > 0$ 时， $0 < |\Delta RC_i| < 50\%$ 时，表示元素的地球化学自然本底处于增加状态，增加幅度不显著^[16]。由此可见，研究区域表层土壤重金属含量水平随着自然因素和人为因素的影响，重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的自然本底含量在增大，但变化率都小于 50%，增加幅度不显著；其中，虽然重金属 Cd 的环境基线值较本底值为轻度累积，Hg 接近轻度累积，其他重金属元素为无明显累积，说明研究区域表层土壤重金属元素已经受到一定程度的人为因素干扰，影响程度较小。

3.3 区域表层土壤重金属元素累积趋势分析

本研究区域表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 无明显累积的监测点位比例分别为 57.2%、63.5%、74.5%、65.9%、88.0%、78.4%、78.4%、76.4%，轻度累积的监测点位比例分别为 9.6%、14.9%、16.8%、25.0%、9.1%、13.0%、16.8%、19.7%，中度累积的监测点位比例分别为 12.0%、10.1%、5.3%、6.7%、0.5%、6.3%、3.4%、3.8%，重度累积的监测点位比例分别为 21.2%、11.5%、3.4%、2.4%、2.4%、2.4%、1.4%、0.0%。可以看出，研究区域监测点位表层土壤重金属 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的累积特征以轻度累积为主，重金属 Cd、Hg 的中度和重度累积的点位比例明显高于其他重金属元素。对于累积程度变化不大，具有一致性的元素，研究表明可能主要来自于成土母质和大气沉降自然过程^[7,23]。对于累积程度较严重的元素，一方面可能是由于部分区域点位属于

重金属矿区本底区域，表层土壤重金属本底值偏高，而土壤环境基线值是区域平均值，两者的比值导致累积程度呈现相对较为严重^[24-25]；另一方面，虽然自然本底总体增加幅度不显著，但还是受到一定程度的自然因素和人为因素的影响，增加了对 Cd、Hg、As 部分元素影响较其他元素显著的可能性。王学求等^[26]研究也表明岩性成矿作用和人为活动综合作用的结果可导致部分元素的异常累积。

参考文献 References

- [1] 朱立新, 马生明, 王之峰. 土壤生态地球化学基准值及其研究方法探讨[J]. 地质与勘探, 2003, 39(6): 58-60. ZHU L X, MA S M, WANG Z F. Methodology for soil eco-geochemical reference value[J]. *Geology and prospecting*, 2003, 39(6): 58-60 (in Chinese with English abstract).
- [2] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. 中国地质, 2011, 38(5): 1363-1378. LIAO Q L, LIU C, XU Y, et al. Geochemical baseline values of elements in soil of Jiangsu Province[J]. *Geology in China*, 2011, 38(5): 1363-1378 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李艳, 张薇薇, 程永毅, 等. 重庆紫色母岩及土壤 As、Hg 环境地球化学基线研究[J]. 土壤学报, 2017, 54(4): 917-926. LI Y, ZHANG W W, CHENG Y Y, et al. Environmental geochemical baseline of As and Hg in purple soil and its parent rock in Chongqing[J]. *Acta pedologica sinica*, 2017, 54(4): 917-926 (in Chinese with English abstract).
- [4] 徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 等. 不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1667-1678. XU M, YAN Z G, HE M M, et al. Human health risk-based environmental criteria for soil: a comparative study between countries and implication for China[J]. *Environmental science*, 2013, 34(5): 1667-1678 (in Chinese with English abstract).
- [5] 孙厚云, 卫晓锋, 甘风伟, 等. 承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征[J]. 环境科学, 2019, 40(8): 3753-3763. SUN H Y, WEI X F, GAN F W, et al. Determination of heavy metal geochemical baseline values and its accumulation in soils of the Luanhe River basin, Chengde[J]. *Environmental science*, 2019, 40(8): 3753-3763 (in Chinese with English abstract).
- [6] 李湘凌, 张颖慧, 周涛发, 等. 合肥地区典型城镇土壤中 As、Hg 的环境地球化学基线[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 154-159. LI X L, ZHANG Y H, ZHOU T F, et al. Environmental geochemical baselines of soil metal elements in typical towns in Hefei area, Anhui Province[J]. *Ecology and environmental sciences*, 2009, 18(1): 154-159 (in Chinese with English abstract).
- [7] 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 等. 重庆市农地重金属基线值的厘定及其累积特征分析[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5116-5126. WU F L, CHEN L, YI T H, et al. Determination of heavy metal base-

- line values and analysis of its accumulation characteristics in agricultural land in Chongqing[J]. Environmental science, 2018, 39(11):5116-5126(in Chinese with English abstract).
- [8] 卢新哲,谷安庆,张言午,等.基于环境地球化学基线的农用地重金属累积特征及其潜在生态危害风险研究[J].土壤学报, 2019, 56(2):408-419. LU X Z, GU A Q, ZHANG Y W, et al. Sources and risk assessment of heavy metal in agricultural soils based on the environmental geochemical baselines[J]. Acta pedologica sinica, 2019, 56(2):408-419(in Chinese with English abstract).
- [9] 袁峰,张颖慧,周涛发,等.典型城镇土壤重金属元素环境地球化学基线研究—以合肥为例[J].地质评论, 2010, 56(1):114-123. YANG F, ZHANG Y H, ZHOU T F, et al. Environmental geochemical baseline of soil metallic elements in typical towns: a case of Hefei area[J]. Geological review, 2010, 56(1):114-123(in Chinese with English abstract).
- [10] BAUER I, BOR J. Lithogene, geonene and anthropogene Schwermetallgehalte von Lobboden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg and Cd[J]. Mainzer geowiss mitt, 1995, 24:47-70.
- [11] 赵新儒,特拉津·那斯尔,程永毅,等.伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价[J].环境科学, 2014, 35(6):2392-2400. ZHAO X R, TELAJIN·NAIER, CHENG Y Y, et al. Environmental geochemical baseline of heavy metals in soils of the Ili River basin and pollut ion evaluation[J]. Environmental science, 2014, 35(6):2392-2400(in Chinese with English abstract).
- [12] PROKISCH J, KOVACS B, PALENC SAV A J, et al. Yttium normali-zation; a new tool for detection of chromium contamination in soil samples[J]. Environmental geochemistry and health, 2000, 22(4):317-323.
- [13] 罗艳,何锦林,陈志伦,等.基于标准化方法的遵义东南部地区农业土壤重金属污染评价[J].中国农学通报, 2012, 28(2):257-260. LUO Y, HE J L, CHEN Z L, et al. Heavy metal pollution evaluation in the agricultural soil in southeast area of Zunyi based on standardized method[J]. Chinese agricultural science bulletin, 2012, 28(2):257-260(in Chinese with English abstract).
- [14] MATSCHULLAT J, OTTENSTEIN R, REIMANN C. Geochemical background can we calculate it[J]. Environmental geology, 2000, 39(9):990-1000.
- [15] 成杭新,李括,李敏,等.中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J].地学前缘, 2014, 21(3):265-306. CHENG H X, LI K, LI M, et al. Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China[J]. Earth science frontiers, 2014, 21(3):265-306(in Chinese with English abstract).
- [16] 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. China National Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990(in Chinese).
- [17] 陈兴仁,陈富荣,贾十军,等.安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究[J].中国地质, 2014, 39(2):302-310. CHEN X R, CHEN F R, JIA S J, et al. Soil geochemical baseline and background in Yangtze River-Huaihe River basin of Anhui Province[J]. Geology in China, 2014, 39(2):302-310(in Chinese with English abstract).
- [18] 代杰瑞,庞绪贵,喻超,等.山东省东部地区土壤地球化学基准值与背景值及元素富集特征研究[J].地球化学, 2011, 40(6):577-587. DAI J R, PANG X G, YU C, et al. Geochemical baselines and background values and element enrichment characteristics in soils in eastern Shandong Province[J]. Geochimica, 2011, 40(6):577-587(in Chinese with English abstract).
- [19] 鲍丽然,龚媛媛,严明书,等.渝西经济区土壤地球化学基准值与背景值及元素分布特征[J].地球与环境, 2015, 43(1):31-40. BAO L R, GONG Y Y, YAN M S, et al. Element geochemical baseline and distributions in soil in Chongqing west economic zion, China[J]. Earth and environment, 2015, 43(1):31-40(in Chinese with English abstract).
- [20] 李依婷,王峰,郝志玲,等.南极菲尔德斯半岛土壤重金属环境基线研究[J].环境科学与技术, 2015, 38(12):67-71. LI Y T, WANG F, HAO Z L, et al. Baseline values for heavy metals in soils on Fildes Peninsula, Antarctic[J]. Environmental science & technology, 2015, 38(12):67-71(in Chinese with English abstract).
- [21] 王晓南,刘征涛,王婉华,等.重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准[J].环境科学, 2014, 35(8):3155-3161. WANG X N, LIU Z T, WANG W H, et al. Ecotoxicological effect and soil environmental criteria of the heavy metal chromium (VI) [J]. Environmental science, 2014, 35(8):3155-3161(in Chinese with English abstract).
- [22] 王晓南,陈丽红,王婉华,等.保定潮土铅的生态毒性及其土壤环境质量基准推导[J].环境化学, 2016, 35(6):1219-1227. WANG X N, CHEN Z T, WANG W H, et al. Ecotoxicological effect and soil environmental quality criteria of lead in the fluvo-aquic soil of Baoding [J]. Environmental chemistry, 2016, 35(6):1219-1227(in Chinese with English abstract).
- [23] 王志刚,赵永存,孙维侠,等.基于稳健统计学确定高潜在污染土壤 Cu、Pb 基线值[J].土壤学报, 2011, 48(2):247-254. WANG Z G, ZHAO Y C, SUN W X, et al. Defining Cu and Pb geochemical baselines for soil high in pollution risk with robust statistics[J]. Acta pedologica sinica, 2011, 48(2):247-254(in Chinese with English abstract).
- [24] 范俊楠,贺小敏,陆泗进,等.重点行业企业周边土壤重金属污染现状及潜在生态危害评价[J].华中农业大学学报, 2018, 37(5):7-13. FAN J N, HE X M, LU S J, et al. Status of heavy metal pollution and potential ecological hazard assessment in the surrounding soil of enterprises in Hubei Province, China [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2018, 37(5):7-13(in Chinese with English abstract).
- [25] 范俊楠,张钰,贺小敏,等.基于BP神经网络的重点行业企业周边土壤重金属污染预测及评价[J].华中农业大学学报, 2019, 38(4):55-62. FAN J N, ZHANG Y, HE X M, et al. BP neural network based prediction and evaluation of heavy metal pollu-

tion in soil around the enterprises in key areas of Hubei Province[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2019, 38(4): 55-62 (in Chinese with English abstract).
[26] 王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地

球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, 43(5): 1469-1480.
WANG X Q, ZHOU J, XU S F, et al. China soil geochemical baselines networks: data characteristics[J]. Geology in China, 2016, 43(5): 1469-1480 (in Chinese with English abstract).

Analyzing and comparing environmental baseline values of heavy metals in soil based on standardized method and statistical method

FAN Junnan¹, HE Xiaomin¹, DU Wei¹, XIONG Jing¹, SONG Guoqiang¹, ZHANG Mingjie², YANG Jie²

1. Hubei Province Monitoring Center Station of Ecological Environment, Wuhan 430072, China;

2. Ministry of Land and Resources Key Laboratory of Rare Mineral, Wuhan 430034, China

Abstract The contents of heavy metals Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni and Zn were monitored in the surface soils at 208 monitoring points in the area studied. The environmental baseline values of heavy metals and the cumulative changes of the baseline value relative to the background value were obtained. Based on this, the degree of disturbance of heavy metals in the regional surface soil by human activities can be judged. Standardized methods and relative cumulative frequency statistics were used to acquire the environmental baseline value and deviation of heavy metals in regional surface soil. The average environmental baseline values obtained by these two methods were used as the environmental baseline values of heavy metals in the surface soil of the area studied. The contents of heavy metals Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn exceeded the risk screening values for soil contamination of agricultural land of monitoring points in regional surface soil. The ratio of monitoring points was 17.3%, 1.0%, 4.3%, 0.0%, 2.4%, 3.8%, 1.9%, and 0.0%, respectively. Compared to the regional background values, the heavy metals had accumulated to different degrees of monitoring points in regional surface soil, and the ratio of monitoring points was 26.9%, 26.0%, 29.8%, 17.3%, 16.8%, 20.2%, 28.4%, and 21.6%, respectively. The mean environmental baseline value of heavy metals Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni and Zn obtained by the standardized method and the relative cumulative frequency statistics was 0.22 mg/kg, 0.09 mg/kg, 13.34 mg/kg, 30.7 mg/kg, 82.0 mg/kg, 29.7 mg/kg, 38.0 mg/kg and 89.1 mg/kg, with the relative deviation ranged from 0.5% to 12.0%. According to accumulation index of heavy metal, the environmental baseline values of heavy metals Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn increased to different degrees relative to the regional background values of the monitoring points in regional surface soil. The increasing change rate was less than 50%, which was not significant. The cumulative index of environmental baseline value of heavy metals Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni and Zn was 1.5, 1.2, 1.0, 1.1, 1.0, 1.0, 1.0, and 1.0, respectively. Among them, the environmental baseline value of heavy metal Cd is slightly accumulated compared to the regional background value, indicating that the soil heavy metal Cd has been disturbed by a certain degree of human factors, but the impact is small. The heavy metal Hg had slight risk of accumulation, and the heavy metals As, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn had no obvious accumulation.

Keywords soil pollution; soil monitoring; heavy metal pollution; heavy metals in soil; environmental baseline value; soil geochemical environment; environmental disturbance

(责任编辑:陆文昌)