

63.7%，污染田农民发汞的比率为 79.2%。本结果接近于其他作者测得的渔民发汞分析比值为 60.6—73.8% 的报道。头发中甲基汞的检出，证明在农业和渔业两种汞污染环境中生活的人群，长期以来通过食物链摄入了甲基汞，并有体内蓄积现象。

三、结 语

本研究初步查明炼汞废水排入江河后，

对水环境和农业环境的污染状况和迁移转化规律；探讨了汞污染环境所致水、底质、土壤含汞量增加以及农作物对汞的吸收、水生物和水鸭对汞的富集情况和相互关系；初步摸清了如上各类样品的背景值；揭示了环境汞污染通过食物链对渔民和农民健康的危害程度，为进一步开展有关环境质量评价和环境污染的综合防治等工作提供科学依据。

土壤背景值的布点和数值检验*

杨学义 杨国治

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤背景值可以看成是自然成土过程中土壤固有的化学特征，也有人称之为土壤地球化学背景值^[1]。土壤背景值工作之所以日益受到产业及科研等部门的重视，概括起来有以下几方面的原因：(1) 积累环境要素的基本数据、资料；(2) 有利于环境生态的研究；(3) 为开展区域环境质量评价提供参数；(4) 便于探索地方病的环境病因；(5) 丰富并充实土壤科学的研究内容^[2-4]；(6) 直接为矿业等部门服务。

本文是在总结中国科学院土壤背景值协作组近几年来工作经验的基础上完成的。

一、土壤背景值调查中的布点采样原则

土壤背景值采样点的选择应考虑到三个因素^[5]：(1) 代表当地的主要成土母质类型；(2) 代表当地的主要土壤类型；(3) 远离已知的污染源。

母质是形成土壤的基本材料，也是土壤中无机元素的主要来源。Ure 等^[6]测定了苏格兰十种不同母质土壤中 62 种元素的含量，发现元素含量与母质有密切的关系。我们研

究了南京地区土壤背景值与母质的关系^[7]，即使土壤类型相同，母质的差别对元素背景值的影响还是主要的。例如玄武岩发育的黄棕壤，多数被测元素含量高于花岗岩发育的同类土壤(见表 1)，尤其是过渡元素 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn 等的含量，二者相差更为悬殊。

我国华南分布较广的赤红壤，是母质类型较多的地带性土壤，而同一地带的石灰土母质较为单一。在各种成土因素的强烈影响下，土壤剖面中的化学元素也发生了显著地分异。但是，母质对土壤背景值的影响仍然存在。由于母质的多样性，赤红壤中 15 种元素的变异系数大都大于石灰土(见表 2)。

在以近代冲积物或沉积物为母质的地区，土壤母质虽然相同，但是，土壤质地对元素背景值却产生了深刻的影响。例如在天津地区，由近代冲积物发育的潮土，其砂质与粘质的若干元素的背景含量高低相差一倍左右(见表 3)。所以，在这类地区布点采样必须充分注意土壤质地类型。

* 本文得到唐诵六同志的指导，引用的数据系中国科学院土壤背景值协作组测定。

表 1 不同母质类型的黄棕壤元素含量 (ppm)

土类	母 质	土壤编号	Cu	Zn	Hg	Sc	La	Pb	As	Cr	Mo	Mn	Co	Ni
黄棕土	玄武岩	宁9 0—10cm	52.6	114	0.099	14.6	30.2	15.7	7.12	112	1.9	919	44	93.1
	花岗岩	宁23 0—12cm	3.95	27.6	0.092	5.70	39.4	12.9	4.30	21.0	2.2	86.5	2.2	9.60

表 2 广东赤红壤和红色石灰土的背景值 (ppm)

元 素	赤 红 壤				红 色 石 灰 土			
	剖面数	背 景 值		变异系数	剖面数	背 景 值		变异系数
		平 均 值	标 准 差			平 均 值	标 准 差	
Li	21	29.6	13.8	0.446	4	55.2	27.8	0.503
Be	12	0.422	0.259	0.615	3	1.1	0.3	0.294
Cr	21	36.3	28.7	0.79	4	180.0	66.5	0.369
Mn	21	146.2	172.5	1.18	4	810.0	226.0	0.279
Fe%	21	3.47	2.43	0.701	4	4.27	0.98	0.229
Co	21	5.35	3.71	0.693	4	12.9	5.9	0.458
Ni	21	14.08	8.90	0.633	4	98.8	43.9	0.444
Cu	21	12.8	18.0	1.41	4	27.0	10.6	0.394
As	21	14.6	17.7	1.21	4	23.1	11.9	0.514
Zn	21	44.3	21.4	0.484	4	232.4	118.6	0.511
Sr	21	28.2	49.2	1.746	4	38.5	59.2	1.538
Zr	20	395.8	297.2	0.751	4	188.1	84.9	0.452
Pb	21	37.0	24.0	0.650	4	40.0	3.3	0.082
Cd	12	0.02	0.007	0.369	3	0.6	0.9	1.399
Hg	21	0.028	0.023	0.832	4	0.052	0.025	0.483

表 3 土壤元素背景值与土壤质地的关系

元素 (ppm)	砂 土	壤 土	粘 土
Zn	34.9	54.8	76.7
Sr	232.5	185.9	152.8
Zr	266.4	203.4	130.5
Fe(%)	1.88	2.87	3.95
Ti(%)	0.17	0.25	0.29
Pb	9.0	15.6	20.1
Cd	0.14	0.15	0.15
Co	7.8	10.5	13.8
Ni	16.0	25.3	33.5
Cr	54.5	67.5	85.7
Li	26.8	36.0	49.4
As	6.6	9.1	11.6
Hg	0.013	0.041	0.025
Mn	289.1	421.5	606.1
Cu	16.3	24.9	33.0

总之，一个地区除了列出总的土壤背景值外，分别列出各代表性土壤类型，尤其是不同母质类型或不同质地类型土壤的背景值将更有实际意义。

关于布点密度，Webb 的工作^[8]主张每平方英里布一个样点。若月研究日本水稻土的背景值时，将每一万公顷设一个样点^[9]。有的国家面积不大，又具备现代化的实验研究条件，短期内能较快的完成任务。因此，布点适当的密一些是无可非议的。从我国目前的情况出发，布点密度既要考虑工作性质、范围大小、标本量多少又要能足以反映环境的特点并有利于加快工作周期。

我们在南京东郊 100 平方公里 范围内，根据八种成土母质并兼顾主要土壤类型共布

表 4 采样深度与元素含量

土壤名称	采样地点层次		剖面深度 (cm)	元 素 含 量 (ppm)					
				Cu	Zn	Pb	Cr	Co	Hg
褐 土	北 京	A	0—10	21.1	64.1	12.8	67.9	13.7	0.056
		B	10—25	18.9	63.3	12.7	72.9	14.3	0.067
		C	25—70	14.1	50.9	12.7	65.8	11.4	0.033
黄棕壤	南 京	A	0—10	10	53.7	28.1	70.0	10.5	0.079
		B	10—23	12	69.9	15.9	72.0	9.45	0.063
		C	23—60	5	158	5.6	75.0	5.18	0.012
赤红壤	广 东	A	0—15	17.6	45.0	50.0	79.3	6.6	0.070
		B ₁	15—43	38.0	51.0	45.0	94.4	8.0	0.060
		B ₂	43—116	28.0	67.0	36.0	100.0	8.0	0.020
		C	116 以下	25.0	246.0	12.0	88.0	5.2	0.010

点 54 个,不但测定了元素的背景值,而且还绘制了元素的背景图^[10]。天津郊区和五个郊县由于母质和土壤类型都不复杂,所以在着重考虑质地类型的条件下,仅布点 103 个,也得到了较为满意的结果。因此,在考虑土壤背景值的主要影响因素的前提下进行选点,而不采用网格布点,同样可以取得有代表性的结果。

土壤背景值的采样深度,应根据土壤的自然发生层次自下而上地分层取样。平原采至 1 米左右或见地下水,山地采至风化壳或母质层。土壤剖面的发生层次是在长期的成土过程中形成的,不仅在外观上有明显的差别,而且在元素的组成和含量上也发生一定的分异。所以,根据土壤剖面发生层次研究土壤背景值,就是考虑到环境因素与土壤发生过程内在规律的结合,这样有利于客观反映元素分异与成土过程的关系。如有的元素在某类土壤中表层含量较高,往下渐降。而有的元素却在表层以下开始淀积(见表 4)。

研究土壤背景值时,如果机械地规定 0—20 公分、20—40 公分为采样深度,只能求得表面的统一。这不仅不易客观地反映成土过程各发生层次元素的变化,而且可能打乱土壤原来的自然层次。有的土壤剖面 0—20 公分可能既包括了耕作层又包括了犁底

层。有的自然土壤表层土较薄,0—20 公分可能已包括了部分淀积层。至于 40 公分以下的土层,由于受人为干扰较少,从研究土壤背景值角度考虑,尽可能要采到。有时底土层的分析数据更具有应用价值,对检验样点的污染与否以及判断土壤背景值的可靠性显得更为重要。

二、土壤环境背景值的检验方法

为了使土壤背景值尽量少受污染样品的影响,除了在采样时注意避开污染源外,还必须对样品分析数据做必要的检验,以找出和剔除可能已遭污染的样品,使得出的背景值更符合实际。目前已经有了若干种检验方法,看来每一种都有一定的适用范围、在此就若干常见的方法作一简要的评价,以供选择应用。

(一) 平均值加标准差的方法: 在环境保护工作中,经常使用的确定样品是否污染的方法之一是规定样品中元素的浓度大于平均值加几个标准差量的样品为污染样品。如采用平均值加二倍标准差的方法,对于大于平均值加二倍标准差的样品视为可疑污染,予以剔除。这个方法对于成土母质相对均一的地区可能适用,而且简单。如果在一个母质类型比较复杂的地区,土壤中某元素浓度

超过平均值加二倍标准差的样品可能只是反映了高背景而不是污染状况,这也是该方法的缺点。也有采用大于平均值加三倍标准差的样品为污染样品,并予以剔除。

(二) 4d法: 样品中某元素浓度与该元素平均值的差数大于平均偏差的4倍时,该样品为异常样品,应予以剔除。计算方法为:(1) 去除可疑污染值,求平均值 \bar{x} ; (2) 去除可疑污染值,求平均偏差 \bar{d} ; (3) $d = \text{可疑值} - \bar{x}$,若大于 $4\bar{d}$ 则该样品为污染样品。本法的优缺点和适用范围与上述方法基本相同。

(三) 上下层比较法: 重金属元素与土壤易发生吸附、螯合以及化学沉淀等反应。因此,一旦外来的污染元素进入表土,就会累积起来,导致污染元素在表土中的浓度高于底土。有的检验方法就是根据这个原理产生的,这可以说是开始考虑到土壤本身的性质以及土壤与元素相互关系。浅见辉男等^[11]在检验湖泊与河流底质中的重金属时,就用这种方法。当表层沉积物中某元素的浓度对底层沉积物中该元素浓度的比值显著大于1时,便认为此沉积物已受该元素的污染。以上是一个采样点中表土和底土间的比较。我们^[5]在北京、南京土壤背景值工作中测定了表土、底土间元素浓度差异显著性,这是采样区内样本表土、底土间元素平均浓度的比较。我们使用 Fisher 的对比法进行 t 检验,给定显著性水平以测定表土中某元素浓度高于底土的显著性。考虑到地学数据较大的变化性以及地学样品的不连续性,故选用显著性水平 $P < 0.1$,而不选生物统计上常用的 $P < 0.05$ 。其方法是选出表土中元素平均浓度高于底土且出现频率大于二分之一的元素作为检验对象,将分析值代入下式求出 t 值: $t = \frac{\bar{x} \sqrt{n}}{S}$ 式中 n 为样品数, \bar{x} 为各样点表土、底土间差的标准差。根据上式进行检验的结果表明^[5],在北京、南京的具体情况下,汞可能已

对表土造成污染,因此,用底土的含汞量作为背景值可能适宜。这个方法可用来判断元素对采样区内表土是否有污染,但是并不能判断具体采样点是否污染,特别对地下水带来的污染是不适用的。

(四) 富集系数法: 关于有害元素的含量,如表土在统计上不高于底土,则视为该元素的背景值;但如表土在统计上高于底土,则不一定不是该元素的背景值。因为表土某元素含量高于底土可由污染造成,也可由成土过程所造成,特别是表土中的生物积累作用及稳定矿物的相对富集是不可忽视的。设想母质中相对易溶的主要成分如钙、镁、钾、钠、铁等元素在风化过程中大量淋失,结果造成体积缩小,而难风化物中的元素便相对富集,使剖面上部的浓度高于母质。如果不考虑这种相对富集,便容易得出表层某元素的浓度增加系由污染造成的错误结论。Mcneal^[12] 提出用抗风化的二氧化钛作为内对比元素求其它元素的富集系数:

$$\text{富集系数} = \frac{\text{土壤中元素含量} / \text{土壤中 TiO}_2 \text{ 含量}}{\text{岩石中元素含量} / \text{岩石中 TiO}_2 \text{ 含量}}$$

富集系数大于1,表示该元素有外来污染;富集系数小于1,表示该元素有淋失现象;富集系数等于1表示该元素没有增加或减少。

我们将此法用于南京地区下蜀粘土发育的土壤,一方面检验出表土有汞和硒的富集,另一方面又检验出表土中的锰、锌、铜、镍、铬、钴等元素有轻度淋溶(见表5)。看来,南京地区黄刚土的汞污染已较普遍,但污染程度并不严重。由于采样区内没有肯定的硒污染源,因此,表土中硒的少许增加,不能说一定是由污染造成,而可能是生物富集的结果。从表土富集系数的平均值来看,除上述的汞和硒外,其它8种元素的平均值的范围为0.70—1.08。这就和汞的情况完全相反。表明上述元素没有外来污染,基本上是背景值。

表 5 五个黄刚土剖面中元素的富集系数

土样 \ 元素	Hg	Sc	As	Cr	Pb	Cu	Zn	Co	Ni	Mn
宁5 0—50	6.26	1.43	1.35	0.81	1.52	0.97	0.95	0.90	0.88	0.77
120—150	1.33	0.84	1.24	0.99	1.29	1.12	1.05	1.06	1.17	0.98
宁12 0—23	1.15	1.53	0.73	0.59	0.59	0.58	0.57	0.75	0.48	0.25
23—44	0.78	1.77	—	0.98	0.90	0.92	0.88	1.08	0.83	0.60
宁16 0—15	1.88	2.30	0.82	1.04	1.04	0.95	0.98	0.92	0.92	0.78
40—65	1.36	1.00	0.94	1.00	1.00	1.07	1.03	0.99	1.01	0.92
宁20 0—15	1.86	1.28	1.01	1.15	1.01	0.69	0.81	1.10	1.02	0.99
60—100	0.80	1.03	0.90	1.05	0.97	0.75	0.90	1.18	1.14	1.24
宁26 0—10	3.72	1.59	0.76	0.90	1.24	0.80	0.68	0.89	0.76	—
30—80	1.26	2.19	0.89	0.99	1.23	0.87	0.74	1.02	0.82	—
表土平均值	2.97	1.63	0.93	0.90	1.08	0.80	0.80	0.91	0.81	0.70

富集系数法可以判断具体采样点甚至具体土层是否属背景含量。但此法要求生成土壤的母质和下部的基岩确实属于成分相同的同一来源，否则便会得出不正确的结论。关于一个剖面的土壤和下伏基岩的来源是否同一，我们^[13]使用了一种比较简便的方法，其基本原理是：母质来源同一的一个土壤剖面的各层次中，两种稳定元素(锆、钛)的比值应该相同，除了污染外，生物富集也会造成富集系数大于 1。所以，当用此法检验背景值时，还必须结合污染源情况才可能得出正确的结论。

(五) 相关分析法：借助于检验样本中元素之间的相关性，有可能辨别土壤中元素的背景与污染。其原理是母质来源相同的样品，某些元素含量之间会有相关性。Pilotte 等^[14]用相关检验法判断河口沉积物中是否有重金属污染。其方法是选定一种没有污染来源的元素为参比元素，测定其它元素对它的相关系数，相关性好的，求出线性回归方程，并对回归方程建立 95% 的置信带，落在置信带内的样点可认为符合背景，而落在置信带外的则为含量不正常，可能由污染造成，应予以剔除。现以南京地区下蜀粘土发育的土壤为例进行相关性检验，共 4 个剖面 12 层，分析了 Hg、As、Cr、Pb、Cu、Zn、Co、Ni、Sc

等 9 个元素，在这 9 个元素中 Sc 是肯定没有污染来源的元素。所以，选择 Sc 作内参比元素进行相关分析。

表 6 土壤中钼、铬的含量及 95% 的可信限

x_{Sc}	y_{Cr}	\bar{y}_{Cr}	$S_{\bar{y}}$	$\mu_{\bar{y}}$ 的 95% 可信限	
				下限	上限
11.0	43.4	46.90	5.67	34.42	59.38
11.3	44.9	48.77	5.07	37.61	59.93
11.9	45.3	52.50	3.99	43.72	61.28
12.1	59.2	53.75	3.70	45.61	61.89
12.4	59.5	55.61	3.35	48.24	62.98
13.0	59.9	59.35	3.12	52.48	66.22
13.0	59.9	59.35	3.12	52.48	66.22
13.3	60.2	61.21	3.26	54.04	68.38
13.3	63.1	61.21	3.26	54.04	68.38
13.9	63.5	64.95	3.99	56.17	73.73
14.9	70.6	71.17	5.89	58.21	84.13
15.2	78.3	73.04	6.54	58.65	87.43

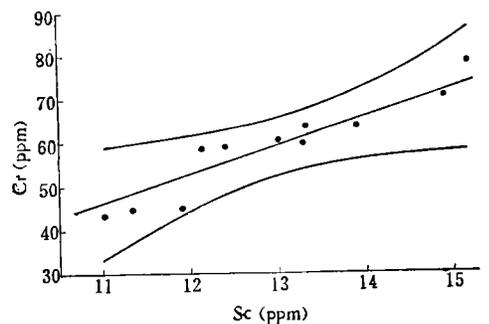


图 1 铬对钪的回归线及 95% 的置信带

现以 $y_{Cr} = -21.55 + 6.22x_{Sc}$, $r = 0.7836$ 为例求其 95% 的置信带。此回归方程的标准估误差为:

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum(y - \bar{y})^2 - \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{n - 2}}{\sum(x - \bar{x})^2}}$$

根据下式算得 \bar{y} 的标准误列入表 6

$$S_{\bar{y}} = S_{y,x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum(x - \bar{x})^2}}$$

再根据下式计算其 95% 的可信限(结果列入表 6)

$$\mu_{\bar{y}} = \bar{y} \pm t_{0.05} \cdot S_{\bar{y}}$$

将此结果绘成图 1, 即得 95% 的置信带。

由图 1 可见, 全部样品含铬量都落在置信带内, 故认为铬皆属背景含量。

前面所提到的几种检验背景值的方法, 目前都在应用。但是一个考虑土壤本身性质以及元素和土壤间相互关系的方法可能优于单纯依赖数学的检验方法。由于土壤是一个极复杂的自然体, 目前任何一种方法都不是

完全没有缺陷的, 必须结合实际选择运用。

参 考 文 献

- [1] Connor, J. J. et al., 美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值(王景华等译), 科学出版社, 1980 年。
- [2] 唐诵六等, 土壤学报, 17(4), 289(1980).
- [3] 屠树德等, 仪器中子活化分析法测定广州地区土壤中各种常量与微量元素(待发表).
- [4] 姜兆春等, 广州地区土壤中 铁、锌、镉、铅、钡的 X 射线荧光法测定(待发表).
- [5] 中国科学院土壤背景值协作组, 土壤学报, 16(4), (1979).
- [6] Ure, A. M. et al., *Geoderma*, 22, 1(1979).
- [7] 杨学义, 南京地区土壤背景值与母质的关系(待发表).
- [8] Webb, J. S., Nichol, I and Thornton, I., *Proc. XXIII. Intern. Geol. Congr.*, 6, 133(1968).
- [9] 若月利之等, 日本土壤肥科学雜誌, 49(6), (1978).
- [10] 中国科学院南京土壤所环境保护室本底组, 南京东郊土壤中九种元素的环境背景图(待发表).
- [11] 浅见辉男等, 日本土壤肥科学雜誌, 50(2), (1979).
- [12] Mcneal, J. M. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1759 (1974).
- [13] 中国科学院环境化学所 X 荧光组、中国科学院南京土壤所本底组, 广州附近污染土壤中元素背景值的估测(待发表).
- [14] Pilotte, J. O. et al., *Water, Air and Soil Pollution*, 9(3), 363 (1978).

色谱-质谱联用分析大气飘尘中的烷烃和多环芳烃

孙 思 恩

(中国科学院环境化学研究所)

引 言

大气飘尘中的有机污染物, 含有烃类, PAH 及其它含氮、含硫的杂环化合物, 现已确认, 某些 PAH 化合物具有致突变和(或)致癌作用, 其中苯并(a)芘, 3-甲基胆蒎的致癌作用尤为强烈, 在有其它高分子量的烃类存在情况下其致癌作用有所增加。生物实验表明, 同一种化合物的不同异构体如苯并(a)

芘和苯并(e)芘有显著不同。因此, 所采用的分析方法应该具有足够的分离本领, 并能对所分开的单个化合物进行可靠的鉴定。满足这种要求的最有效的方法是采用玻璃高效毛细管柱气相色谱-质谱联用加上数据处理系统。

本文介绍了应用这种技术对大气飘尘中的烃类及 PAH 的分析结果。包括: (1) 样品采集与处理方法; (2) 应用 MS 辅之以 GC 的