

调查与评价

福建省土壤环境背景值研究*

陈振金 陈春秀 刘用清

吴瑜端 杨孙楷 卢昌义

(福建省环境保护科学研究所, 福州 350003)

(厦门大学环境科学研究所, 厦门 361005)

摘要 本研究采用网格和系统分层法, 在全省范围内布设 123 个典型剖面, 获得福建省 61 种元素土壤环境背景值。结果发现, 福建省 15 种稀土元素土壤背景值高于全国土壤背景值。与全国若干元素土壤背景值比较, 福建省亲硫元素、亲铁元素背景值较高。福建省土壤中硒、钼元素背景值分别为 0.55、5.14 mg/kg, 相当于全国水平的 2.5 倍和 4.3 倍。文中还探讨了影响福建省土壤环境背景值的主要因素, 提出福建省土壤资源合理开发利用建议。

关键词 福建省, 土壤元素, 环境背景值。

1987 年 6 月至 1990 年 6 月在全国统一布署下, 我们采用布点方法和全程序质量控制措施, 在全省范围内进行了比较系统全面的土壤环境背景值调查研究。

一、土样采集和分析

以均匀布点为主, 即按 $40 \times 40 \text{ km}^2$ 划分 87 个网格, 再以主要土类和成土母质为统计单元, 采用系统分层法, 随机在网格中布设 123 个点位。布点时, 以 1/50 万福建省土壤分布图、地质图和矿产分布图参考, 以 1/50 万福建省行政图作底图, 进行点位的室内预定, 野外实地具体点位再复核。

选择土壤类型特征发育明显, 地形相对平坦稳定, 植被良好地点挖掘剖面。采样剖面一般长 1.5m、宽 0.8m、深 1.2m。采集表土、心土和底土三层土样, 每件样品湿重不少于 4kg, 运回风干室自然风干、研磨、过筛备用。

采用的土壤样品分析方法见表 1 和表 2。所采用的方法灵敏度高, 检出限都低于土壤待测元素中位值的 1/10, 从而保证了必测元素全体样本检出率达 96—100%。

二、数据处理与全程序质量控制

数据处理包括三大环节: 进行土壤元素背景值一致性检验, 剔除异常值和可能污染值; 对土壤中元素含量频数分布类型进行拟合适度检验判定; 基本统计量计算并根据分布类型采用不同方式表示其背景值。

建立全面质量控制体系, 制订质量岗位责任制和数据审查验收制度。从样点布设、土样采集加工、测试分析到数据处理, 实行全程序质量控制。测试分析过

程进行 3 个层次严格有效的质量控制措施: 分析人员自我控制; 质控员控制; 实验室间控制。实验室测试分析既提供数据, 又提供判断数据可靠性的依据。福建省土壤环境背景值研究程序见图 1。

三、结果与讨论

1. 土壤环境背景值

研究结果获得福建省土壤 61 种元素背景值以及有机质含量、pH 值和粒度组成的 3 种理化参数背景值。详见表 3、表 4。

福建省土壤元素背景值与国内外比较具有如下特征。

(1) 福建省土壤元素背景值频数分布类型以正态分布为主, 正态分布次之, 偏态分布较少。频数分布类型与土壤母质母岩类型密切相关。土壤母质母岩比较单一, 频数分布类型绝大多数是正态和对数正态两者兼属(如滨海盐土和紫色土); 土壤母质母岩越复杂, 频数分布类型属正态分布类型越少。

(2) 福建省与全国若干元素土壤背景值比较结果见表 5^[1]。

从表 5 可以看出福建省亲硫元素和亲铁元素背景值较高, 硫铁矿以及伴生的铜、铅、锌矿资源丰富。

(3) 福建省 Al 和 Fe 元素表层土壤背景值较高。与全国比较, 土壤背景值的比值分别为 1.48 和 1.45。而 Na、Ca 和 Mg 元素土壤背景值明显较低。上述元素土壤背景值的显著差异, 主要受生物气候条件的影响。福建省气候温湿多雨, 生物活动旺盛, 土壤母质风化淋溶作用强烈, 表层土壤碱金属和碱土金属元素相

* 属国家“七五”科技攻关课题

收稿日期: 1991 年 9 月 23 日

表 1 必测项目分析方法 (mg/kg)

元 素	土壤中位值 范 围 ¹⁾	前处理方法	测定方法	仪器型号	检测限
Co	7.52 1.36—91.4	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 高压消解法	火焰原子吸收法 直接测定	日立 180-80	0.29
Ni	12.3 2.3—22.3	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 高压消解法	火焰原子吸收法 直接测定	日立 180-80	0.35
Pb	35.6 2.2—322	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 高压消解法	火焰原子吸收法 直接测定	日立 180-80	0.47
Cd	0.051 0.014—0.447	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 高压消解法	无火焰原子吸收法 MIBK-KI 萃取	日立 180-80	0.0013
Hg	0.069 0.007—0.607	HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -KMnO ₄ 消 解 法	冷原子荧光法	YYG-2	0.0027
Mn	314 27—1729	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 敞口消解法	ICP-AES 法	HILGER E-984 型	0.52
Cr	35.1 11.1—436	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 敞口消解法	ICP-AES 法	HILGER E-984 型	2.2
V	72.7 21.3—532	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 敞口消解法	ICP-AES 法	HILGER E-984 型	2.8
Cu	19.8 6.5—99.1	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 敞口消解法	ICP-AES 法	HILGER E-984 型	1.6
Zn	79.5 25.5—240	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 敞口消解法	ICP-AES 法	HILGER E-984 型	5.1
F	379 102—1704	NaOH 熔融法	氟离子选择电极法	PHS-3B 型 酸 度 计	10
Se	0.526 0.040—1.30	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 消 解 法	环己烷萃取荧光法	YE-1 型 荧光分光光度计	0.008
As	5.88 0.42—35.6	HNO ₃ -HClO ₄ -H ₂ SO ₄ 消 解 法	Ag-DDTC 法	721 分光光度计	0.007
Ti	0.421 0.137—2.476	HNO ₃ -HClO ₄ -HF 敞口消解法	ICP-AES 法	HILGER E-984 型	0.061
pH	4.8 4.2—8.0	水 浸 法	电 极 法	PHS-2	0.02
有机质	2.83 0.40—8.47	H ₂ SO ₄ -K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧 化	Fe ²⁺ 氧化还原滴定法		0.01%
粒度			比重计法		

1) 福建省土壤环境背景值

表 2 选测项目分析方法

元 素 组	元 素	分 析 方 法
稀土元素组	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	分离富集 ICP-AES 测定法(等离子体发射光谱)
常量及部分微量元素组	K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Li, Be, Sr, Ba, Ga	等离子体发射光谱 X 射线荧光光谱法
中子活化组	Br, Cs, Hf, Rb, Sb, Se, Ta, Th, U, Zr	仪器中子活化法 INAA 测定法
稀 有 稀 散 元 素 组	B	发射光谱法
	Bi, Te	氢化物发生——原子荧光法
	In, Tl	萃取石墨炉原子吸收法
	Ge	苯酚光度法
	Ag	H ₂ O ₂ /MIBK 萃取石墨炉原子吸收法
	W, Mo, Sn	碱熔分离-催化极谱法
	I	碱性焙烧-水浸-离子色谱法

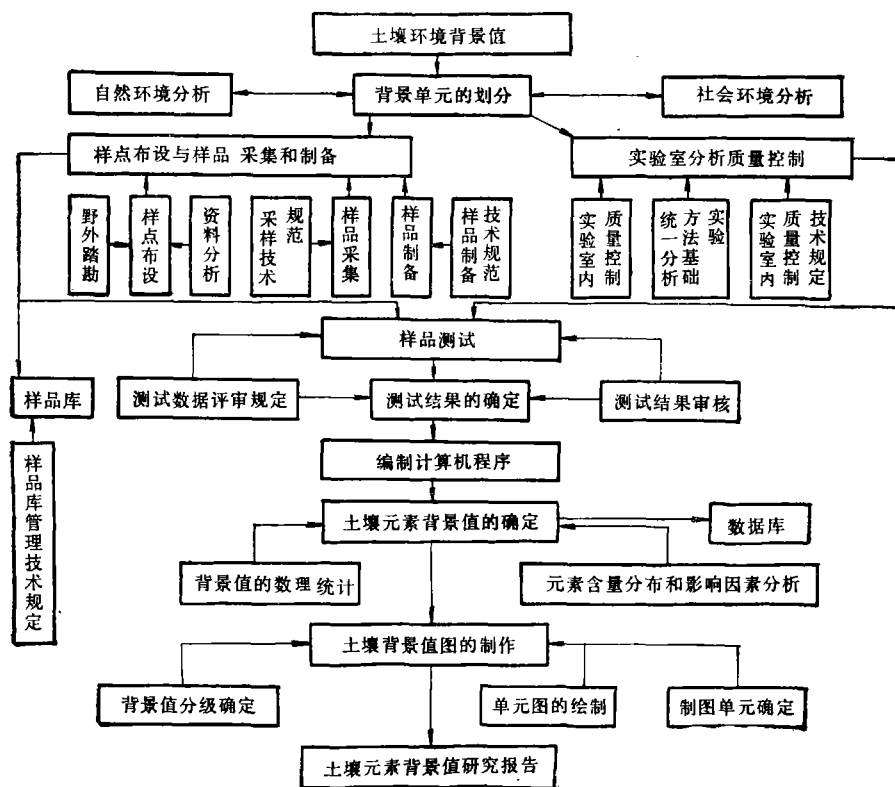


图 1 土壤元素背景值调查研究程序图

表 3 福建省土壤理化参数背景值 (%)

理化参数	样本数	全 距	平均数
pH 值	123	4.2—8.0	4.7
有机质	122	0.40—8.47	2.98
粒度 ¹⁾	123	12.7—96.3	58.7
粒度 ²⁾	123	3.40—64.3	21.5
粒度 ³⁾	123	0.30—58.3	16.9

1) 粉砂 1.0—0.01mm 2) 物理性粘粒 0.01—0.001mm 3) 粘粒 <0.30—58.3

表 4 福建省土壤元素背景值 (mg/kg)

元素	样本数	全 距	平均值	元素	样本数	全 距	平均值	元素	样本数	全 距	平均值
Cu	123	6.5—99.1	21.6	Rb	13	38.1—265	140	Lu	13	0.26—0.62	0.37
Pb	123	2.2—322.6	34.9	Cs	13	2.99—11.8	6.44	Y	13	5.70—39.58	25.1
Zn	123	25.5—240.0	82.7	Be	13	0.90—3.30	1.80	Sb	13	0.018—1.63	0.60
Cd	123	0.014—0.447	0.054	Sr	13	10.0—80.0	34.0	Sc	13	1.02—20.40	13.3
Ni	123	2.3—223.4	13.5	Ba	13	79.0—784	300	Ta	13	1.18—4.48	1.53
Cr	123	11.1—436.0	41.3	Hf	13	6.01—14.50	9.44	Th	13	14.10—56.40	24.4
Hg	120	0.007—0.607	0.081	Ga	13	13.0—30.0	20.0	U	13	2.75—5.94	4.25
As	123	0.42—35.59	5.78	Br	13	1.20—17.70	9.73	Zr	13	134—438	300
Se	123	0.048—1.300	0.551	La	13	18.20—65.87	41.10	Bi	13	0.21—1.65	0.52
Co	123	1.36—91.48	7.41	Ce	13	49.0—150.7	89.8	B	13	3.00—58.30	11.9
V	123	21.3—532.0	78.3	Pr	13	0.36—17.10	9.40	Te	13	0.004—0.34	0.047
Mn	123	27—1729	280	Nd	13	4.50—59.43	33.10	In	13	0.084—0.12	0.10
F	123	102—1704	410	Sm	13	0.86—10.62	6.12	Ge	13	1.00—1.80	1.50
K*	13	0.42—4.07	1.22	Eu	13	0.22—1.86	1.21	Ag	13	0.037—0.25	0.12
Na*	13	0.030—0.70	0.11	Gd	13	0.73—8.63	5.21	W	13	0.58—7.92	3.56
Ca*	13	0.014—0.15	0.050	Tb	13	0.06—1.21	0.72	Mo	13	1.77—7.44	5.14
Mg*	13	0.13—0.34	0.24	Dy	13	1.04—7.37	4.60	Sn	13	2.13—7.48	4.47
Al*	13	6.85—12.97	9.79	Ho	13	0.16—1.45	0.91	I	13	0.94—13.88	9.28
Fe*	13	1.67—7.27	4.27	Er	13	0.07—4.69	2.84	Ti	13	0.25—1.24	0.81
Ti*	123	0.14—2.48	0.42	Tm	13	0.16—0.61	0.39				
Li	13	10.0—57.0	20.0	Yb	13	0.16—4.41	2.60				

表 5 福建省与全国土壤元素背景值比较

元 素	Pb	Cu	Zn	Hg	Se	V	Al*	Fe*
福建 (F) (mg/kg)	34.9	21.6	82.7	0.081	0.551	78.3	9.79	4.27
中国 (Z) (mg/kg)	23.6	20.0	67.7	0.040	0.216	76.4	6.62	2.94
比值 F/Z	1.48	1.08	1.22	2.02	2.55	1.02	1.48	1.45
元 素	Na*	Ca*	Mg*	Mo	Ce	Pr	Nd	Sm
福建 (F) (mg/kg)	0.11	0.05	0.24	5.14	89.8	9.40	33.1	6.12
中国 (Z) (mg/kg)	1.02	1.54	0.78	1.20	64.7	6.67	25.1	4.49
比值 F/Z	0.11	0.03	0.31	4.28	1.39	1.41	1.32	1.36

* 单位为%。

对淋失,而活性不大的 Fe、Al 元素得以残留和累积。

(4) 福建省土壤 15 种稀土元素背景值高于全国元素背景值,其中 Ce、Pr、Nd 和 Sm 元素背景值与全

国的比值大于 1.3。这种现象与福建省土壤样品母质多为酸性火成岩有关,厦门地区尤为明显。

(5) 福建省土壤中 Se 元素背景值为 0.551mg/

表 6 若干元素背景值变异系数比较 (%)

元 素	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Se	Co	V	Mn	F	Ti
花岗岩发育不同土类	33.5	16.3	12.1	44.6	38.9	13.9	47.0	8.9	25.9	40.8	24.6	50.8	27.3	21.8
不同母质母岩发育的 红壤	39.7	26.3	20.4	45.2	62.6	40.0	12.7	43.6	11.0	46.4	24.7	51.2	15.9	25.9

kg, 相当于全国水平的 2.55 倍。其中红壤和黄壤中 Se 元素背景值相对较高。

(6) 福建省土壤中 Mo 元素背景值为 5.16mg/kg, 相当全国水平的 4.3 倍。福建省内各类岩石中 Mo 元素平均含量 (1.76mg/kg) 高于克拉克值 (1.50mg/kg)。境内红壤、砖红壤、赤红壤分布广泛, 其中存在的铁锰氧化物对钼有强烈的吸附作用, 因而呈现出土壤中 Mo 元素含量较高的特点。

2. 影响土壤元素背景值因素

影响土壤环境背景值因素主要有土壤母质母岩、土壤类型和土壤理化参数。不同元素表现出不同的特征。把花岗岩发育的不同土类中若干元素背景值变异系数与不同母质母岩发育的红壤中若干元素背景值进行比较(见表 6)可以看出, 14 种土壤元素背景值变异系数后者多数大于前者。说明母质母岩对土壤元素背景值影响大。就不同元素而言, Se、Hg、F 元素背景值主要受土壤类型影响; Mn、Cd、V 元素背景值同时

受母质母岩和土壤类型影响; 其余元素背景值主要受母质母岩影响。

基性岩是福建省十分典型的岩类, 它发育的土壤中, Cu、Zn、Ni、Cr、Co、V、Mn、Ti 元素背景值在各种母质母岩发育的土壤中为较高, 而 Pb、Hg、As、F 元素背景值则较低。

花岗岩类发育的土壤中所有元素背景值均比其它各岩类发育的土壤背景值平均值低。

除 8 种元素在基性岩发育的土壤中为高背景值外, Pb、Cd、Hg 元素在冲积物形成的土壤中为高背景值, F 元素在紫色砂页岩类发育的土壤中; As、Se 元素在泥质(砂)岩发育的土壤中均为高背景值。

土壤理化参数有机质、pH 值和粒度组成与元素背景值相关分析结果表明, pH 值与元素背景值相关最好, 粒度组成次之, 有机质相关性较差。

3. 元素背景值在土壤剖面中分布

福建省主要土类有水稻土、赤红壤、红壤和黄壤 4

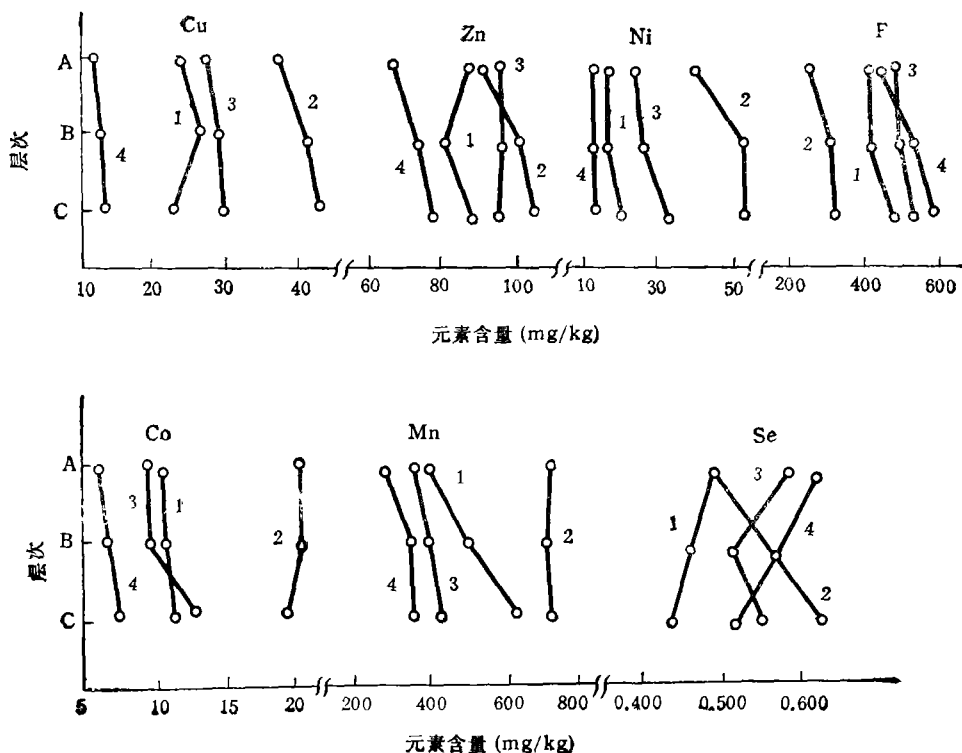


图 2 福建省主要土壤类型元素背景值剖面分布

1. 水稻土 2. 赤红壤 3. 红壤 4. 黄壤

表 7 福建省土壤若干元素溶解迁移指数 (DTI)

元 素	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	As	Se	Hg	Cd
迁移指数 $DTI \times 10^3$	19.7	18.6	9.8	8.5	5.1	3.2	1.8	1.4	0.13	0.019	0.013

$DTI = \text{某元素背景值} / \text{Ti 元素背景值}$

种。7 种元素含量在土壤剖面 A、B、C 3 层中分布特征见图 2。A 层为表土层,或称腐殖质层、淋溶层等;B 层为心土层或淀积层;C 层为底土层或母质岩层,一般在 0—120cm 深度内采 A、B、C 3 层样品。

由于水稻土受水耕施肥熟化及氧化还原条件变化等影响,在 B 层 Cu 增大,Zn 减少;Ni、F 和 Co 在 C 层积累,而 Mn 从表土层向心土层明显增大,但 Se 变化趋向相反,这可能与水稻对 Mn 的需要量较大有关。

赤红壤区,气温较高,地表蒸发较强烈,质地较轻,雨季水力作用渗透淋溶较强,表层元素含量往往较低,B、C 层变化平缓,唯有 Se 随深度增加明显积累,这与 Se 元素地球化学行为较强烈地受控于环境中有机质含量和土壤结构指数有关。

红壤剖面中,除 Zn 含量变化不大,Se 含量随深度增加而降低外,其余元素含量均随土壤深度的增加而逐渐增大,其规律比较一致,这与 Ni、Mn、Cu 和 Co 之间地球化学行为较相近有关。

黄壤区气候潮湿,淋溶强烈,除 Se 表层积累,Ni 变化平缓外,其它元素含量均在表层被淋失,而向心土层逐渐积累增大。

4. 土壤资源合理开发利用建议

(1) 从福建省土壤若干元素溶解迁移指数 (DTI) (见表 7) 可以看出,矿产资源开采过程,如不注意综合利用,必将引起相关元素的流失及其对土壤环境的污染。其流失程度: $Zn > V > Cr > Pb > Cu > Ni > Co > As$;

Se、Hg、Cd 相对不易流失。

(2) 当土壤 $pH < 6$ 时,植物对元素的摄取率随 pH 值升高而增加。福建省土壤 pH 值为 4.7,因此在培养真菌过程中,要特别注意土壤(或培养基)中 Hg、Cd 的污染;另一方面,努力改善条件,利用我省酸性土壤和 Se 元素背景值较高的特点,提高食用菌内 Se 元素含量,生产硒蘑菇、木耳、供缺硒地区作食物治疗之用。

(3) 由于福建省土壤中 Mo 元素背景值较高,建议设立专题进行研究,开发土壤中 Mo 元素在种植业中应用价值。据报导福建省未经发酵的茶中 Se 含量为 $n \times 10^{-10}$ ppb,相当于美国西红柿中 Se 含量(干样为 36 ppb),建议有关部门对食用作物进行 Se 含量的普查,进一步挖掘我省土壤中 Se 含量较高的潜在价值。

(4) 调查研究结果表明,福州、泉州、漳州平原地带农业开发区,由于历史上使用农药的原因,土壤中 Hg 含量相对较高,应禁止使用如西力生、赛力散等残毒高的农药。

致谢 参加工作的主要成员还有林子新、陈秀珍、倪源锟、黄建东和王隆发等同志,一并致谢。

参 考 文 献

- 1 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—492

乌鲁木齐地区河、库、污水中重金属的化学形态与污染特征

陈喜保 章 申 唐以剑

(中国科学院地理研究所, 北京 100101)

摘要 水体中重金属元素的生态效应和运动规律与其存在的形态密切相关。本文研究了该地区主要水系乌鲁木齐河中下游、头屯河、水磨河及位于四宫的乌市排污水中重金属 Cd、Zn、Pb 和 Cu 的物理化学形态及其分布特征。应用 UV 照射分离有机物, ASV 法测定, 获 4 元素的总量、悬浮颗粒态、溶解态及溶解态中不稳定态、稳定无机态和稳定有机态的含量。并对这些形态的形成、分配比和分布进行了分析讨论。

关键词 化学形态, 重金属污染, 背景值。

10 mine dust samples. AFB₁ and 15 fungal extracts. The results showed that 10 (100%) mine dust, AFB₁ and 5(33.3%) fungal extracts significantly increased the frequency of micronucleated cells in *vicia faba* root tips with a clear dose-effect relationship suggesting that these samples had mutagenic activity and the relevant environmental factors might be responsible for the incidence of lung cancer in the mine area and liver cancer in Fu-shui county. Thus micronucleus test in *vicia faba* root tips proved to be an effective method in the research of environmental mutagens.

Key words: *vicia faba* root tips, micronucleus, mine dust, fungal extracts, mutagenicity.

Study on a Long Life BOD Microbial Sensor. Sun Yusheng, Liu Xianmei et al. (Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang 010050): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp.59—63
A microbial sensor consisting of thin membrane which was prepared by using *Bacillus cereus* cells (isolated from active sludge) immobilized in synthetic polymers and oxygen electrode combined with the sensor were used for the estimation of BOD. The lifetime of the sensor was determined to be more than 16 months. A linear relationship was observed between the relative current decrease and the level of BOD of the standard solution (GGA) in a range of 5—60mg/L. The response time of the biosensor is less than 8 minutes and the average relative error is 1% when an environmental standard sample was used to test the sensor, BOD values determined with the sensor were identical to those determined with the conventional method for the same water samples.

Key words: BOD sensor, BOD electrode, microbial sensor.

Determination of Nitrate-N and Nitrite-N in Surface Water by Highly Sensitive Spectrophotometric Method. Qiu Xingchu, Zhu Yingquan, (Environmental Science Research Institute of Ganzhou Prefecture, Ganzhou 341000, Jiangxi Province), Li Cui-sheng (Forestry Science Research Institute of Ganzhou Prefecture, Ganzhou 341000, Jiangxi Province.): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp. 63—66

The conditions of the reaction of nitrate-N and nitrite-N with N-phenylanthranilic acid (N-PAA) were studied in detail and a highly sensitive spectrophotometric method was developed for the determination of trace amount of nitrate-N and nitrite-N in surface water. Maximum absorptions of both the colour products (N-PAA-NO₃⁻-N and N-PAA-NO₂⁻-N) appeared at wavelengths of 560—565 nm and the corresponding molar absorptivities were found to be 1.07×10^4 (NO₃⁻-N) and 1.77×10^4 L. mol⁻¹ · cm⁻¹ (NO₂⁻-N). Beer's law was obeyed, in a concentration range of 0.03—0.15 μg/ml for NO₃⁻-N and 0.05—0.20 μg/ml for NO₂⁻-N. The interferences of foreign ions were examined and the method has been used to determine NO₃⁻-N and NO₂⁻-N in surface water with satis-

factory results obtained.

Key words: Nitrate-N, nitrite-N, spectrophotometry, N-phenylanthranilic acid, water pollution.

Identification of Spilled Oil at Sea Surface with Fuzzy Maximum Matrix Method. Xu Hengzhen, Li Zongping (Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian 116023): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp. 67—69

A Model of fuzzy maximum matrix for the identification of spilled oil at sea surface is established. the concept of fuzzy area of confidence level λ_i for identifying types of oil was introduced. Fuzzy dynamic clustering charts of fourteen common types of oil, two types of weathered oil and oil spill at sea surface are given out. Confidence level λ_i was found to be greatly influenced by weathering. After 30 days weathering, confidence levels for differentiating Ren Qiu Crude oil and 35# heavy diesel oil, from other thirteen types of oil, are in the ranges of $0.99939 > \lambda_i > 0.99725$ and $0.99791 > \lambda_i > 0.99026$, respectively. The method proved to be able to give more accurate result than the fingerprint recognition method.

Key words: fuzzy maximum matrix, fuzzy dynamic clustering chart, oil spills at sea.

Study on Soil Environmental Background Values in Fujian Province. Chen Zhenjin, Chen Chunsui, Liu Yongqing (Fujian Institute of Environment Protection 350003); Wu Yudian, Yang Sunkai, Lu Changyi (Institute of Environment Protection, Xiamen University 361005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp. 70—75

With the methods of network and systematic layers, 123 typical sampling sections were selected and soil environmental background values for 61 elements were determined in the whole region of Fujian province. The results show that the soil background values for 15 rare-earth elements in Fujian are higher than those in the country, that the background values for sulphophilic and siderophilic elements in Fujian are also higher compared with those of the same elements in the country and that the background value of Se in the soil of Fujian is 0.55mg/kg, 2.5 times as high as the level of the country. The major factors affecting soil environmental background values in the province are analyzed and suggestions for reasonable development of soil resource proposed.

Key words: soil environmental background value, earth elements, Fujian province.

Chemical Speciation and Pollution of Heavy Metals in Rivers, Reservoirs and Waste Water in Urumqi Area. Chen Xibao et al. (Institute of Geography, Academia Sinica Beijing 100012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(4), 1992, pp. 75—81

A research on physico-chemical speciation and characteristics of pollution of heavy metals Cd, Zn, Pb and Cu in certain water bodies in Urumqi area was carried out with a view of developing water resource as well as evaluating water quality in this area. The physico-chemical speciation of the heavy metals in water samples were determined by means