

贵阳市表层土壤中镉的环境地球化学基线研究

王济¹, 王世杰², 欧阳自远²

(1. 贵州师范大学地理与生物科学学院, 贵阳 550001; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要:以土壤环境地球化学研究为主线,以贵州省贵阳市 8 046 km² 为研究区域,将土壤重金属污染元素镉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.通过对 487 个样品的镉含量的统计分析,结果表明,贵阳市表层土壤中镉的基线值为 0.068 mg/kg,镉元素含量大于 1.010 mg/kg 的样品可能遭受人为污染的影响.地质累积指数分析结果显示,贵阳市 40% 的表层土壤未受镉污染,19% 的表层土壤在无污染与中度污染之间,14% 受中度污染,19% 的表层土壤介于中度污染到强污染之间,7% 受强污染,1% 的表层土壤介于强污染到极强污染之间.污染程度指数分析则显示,贵阳市 57.9% 的表层土壤未受到镉污染,镉的污染程度最大为 12.1,96% 的表层土壤污染程度小于 4,总污染程度大于 0,即总体受到污染.

关键词:基线;镉;贵阳;污染;土壤

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)06-1344-05

Geogenic Distribution and Baseline Concentrations of Cadmium in Surficial Soil of Guiyang, China

WANG Ji¹, WANG Shi-jie², OUYANG Zi-yuan²

(1. Geography & Biology Science College, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The characteristics of environmental geochemistry of heavy metal pollutant cadmium (Cd) in the surficial soil of Guiyang, Guizhou, China was studied. The baseline concentration of Cd in soil and the geochemistry norms have been established to distinguish the nature or artificial influence on the environment. The statistical analysis indicated that the baseline of Cd in Guiyang was 0.068 mg/kg. Geoaccumulation index analysis indicated that the unpolluted surface soils accounts for 40%, and 19% between nonpollution to mid-pollution, 14% for mid-pollution, 19% between mid-pollution to severe pollution, 7% for severe pollution, only 1% between severe pollution to super severe pollution. The maximum of Cd contamination degree (CD) is 12.1. CD analysis indicated that the unpolluted surface soils accounts for 57.9%.

Key words: baseline; cadmium; Guiyang; pollution; soil

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 (IGCP259) 和全球地球化学基线项目 (IGCP360) 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极限^[2].

环境地球化学基线需要建立当前地球表层环境的状态档案,并提供监测环境变化的数据库.环境地球化学旨在确定矿物及化学元素的自然变化,以便与人类活动诱发的影响进行对比.环境地球化学基线提供了地球化学的自然空间变异的定义,它既是

为了指导政策制定者制定环境问题的政策,也是为了教育那些对环境问题感兴趣的公众^[3].

地球化学基线研究在各国受到了普遍重视,并开展了一系列研究,较有代表性的是欧洲的环境地球化学基线填图.为配合全球地球化学研究,我国于 1992 年启动了“中国环境地球化学监控网络和全国动态地球化学填图”项目,此后,在国土资源大调查中开展了“成都平原多目标地球化学调查”项目^[4].

镉属于生物非必需元素而且对植物毒性很强,当其进入植物体后能在体内引起一系列不利于植物生长的反应,如抑制光合作用、呼吸作用等^[5].它还能导致骨痛病等人体疾病^[6].我国东莞市土壤镉的

收稿日期:2006-08-02; 修订日期:2006-09-29

基金项目:贵州省自然科学基金项目(黔教科 2004111)

作者简介:王济(1975-)男,博士,副教授,主要研究方向为土壤重金属污染, E-mail: wangji@gznu.edu.cn

背景值为 0.122 mg/kg, 土壤镉含量变幅 0.031 ~ 0.43 mg/kg, 平均 0.092 mg/kg^[7]. 广州市菜园土中重金属 Cd 的含量范围绝大多数处于 0.682 mg/kg 以下^[8].

本文以土壤中镉的环境地球化学研究为主线, 以贵州省贵阳市 8 046 km² 为研究区域, 将土壤重金属污染元素镉的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合, 建立了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, 以期对环境政策的制定提供依据.

1 研究区域概况

研究区域选择贵州省贵阳市. 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, 属东部平原向西部高原过渡地带, 地形地貌多样, 海拔高, 纬度低, 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, 其中贵阳市城区面积为 158 km², 占全市面积 1.97% (云岩、南明、小河); 郊区面积为 2 248 km², 占全市面积 27.99% (花溪、白云、乌当); 清镇市面积为 1 492 km², 占全市面积 18.58%; 修文县面积为 1 071 km², 占全市面积 13.33%; 开阳县面积为 2 026 km², 占全市面积 25.22%; 息烽县面积为 1 051 km², 占全市面积 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 33.35 万 hm², 占土壤总面积 41.53%; 石灰土 20.21 万 hm², 占土壤总面积 25.17%; 水稻土 11.56 万 hm², 占土壤总面积 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 80.63%, 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%.

2 试验方法

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, 风干, 磨碎过 100 目尼龙筛备用. 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 487 个. 2002-01-19 ~ 2002-03-04, 采集土壤样品 67 个; 2002-07-11 ~ 2002-10-11, 采集土壤样品 420 个; 样品中镉的浓度用石墨炉原子吸收分光光度法测定^[9].

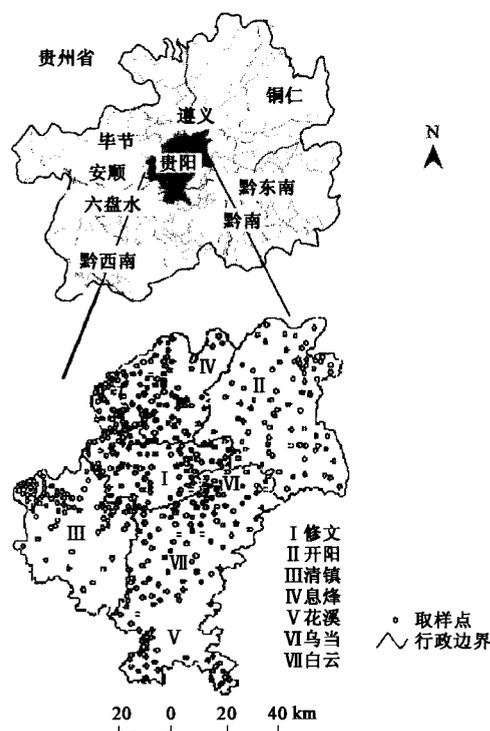


图 1 样品采集点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in Guiyang, Guizhou

3 结果与讨论

3.1 贵阳市表层土壤中镉含量的统计学分析

贵阳市表层土壤中镉含量值大小情况见图 2, 不同含量区间频数统计于图 3. 各县(市)、区的极值、均值及方差等统计数据见表 1. 在贵阳市表层土壤中镉的平均含量为 0.302 mg/kg, 标准差为 0.363 mg/kg, 487 个样品最大值为 2.620 mg/kg, 出现在修文县久长镇新隆村. 该地铝土矿较为集中, 这可能与矿山的开采冶炼有关. 95.7% 的样品测量值 ≤ 1.000

mg/kg.在贵阳市的表层土壤中,取样点测定数据中没有含量特别高的片区,基本上在全市呈现除了花溪西南部湖潮-党武-燕楼-马林片、筑中偏北的羊昌-禾丰-梨安片、筑东北的开阳高寨、毛云等地较低外,其余地区含量均处于均值附近.频数最高区间是 ≤ 0.250 mg/kg段.全市平均含量为 0.302 mg/kg,其中清镇市的均值最大,为 0.491 mg/kg,白云区次之,为 0.488 mg/kg,其余地区均小于 0.400 mg/kg,花溪区最小,为 0.144 mg/kg,这可能是因为花溪区是贵阳市的旅游区和高校区,工矿业发展较少的的原因所致.世界正常土壤中镉的含量为 0.03 ~ 0.3 mg/kg,通常不超过 1.0 mg/kg^[10].所以贵阳市的表层土壤中镉的含量处于世界正常的平均水平偏高的位置.

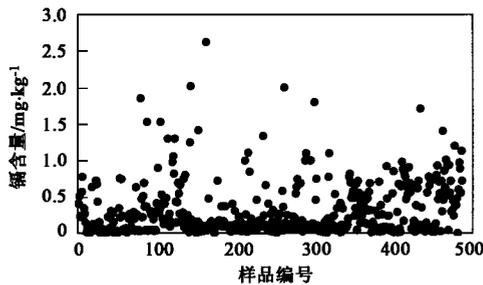


图2 贵阳市表层土壤重金属元素镉的含量
Fig.2 Contents of Cd in the surficial soil of Guiyang

表1 贵阳市表层土壤镉含量统计分析结果

Table 1 Statistics data of Cd in the surficial soil of Guiyang, Guizhou

| 地区 | 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/mg·kg ⁻¹ | 变异系数 |
|--------------------|-------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------|-------------------------|------|
| 贵阳市 | 487 | 0.001 | 2.620 | 0.302 | 0.132 | 0.363 | 1.20 |
| 城区农村 ¹⁾ | 10 | 0.147 | 0.781 | 0.376 | 0.023 | 0.152 | 0.41 |
| 花溪区 | 53 | 0.003 | 0.760 | 0.144 | 0.044 | 0.210 | 1.45 |
| 乌当区 | 45 | 0.028 | 1.860 | 0.329 | 0.169 | 0.411 | 1.25 |
| 白云区 | 25 | 0.092 | 1.300 | 0.488 | 0.136 | 0.369 | 0.76 |
| 开阳县 | 78 | 0.001 | 2.000 | 0.277 | 0.151 | 0.388 | 1.40 |
| 息烽县 | 75 | 0.006 | 0.920 | 0.279 | 0.065 | 0.255 | 0.91 |
| 修文县 | 122 | 0.001 | 2.620 | 0.226 | 0.144 | 0.379 | 1.68 |
| 清镇市 | 79 | 0.001 | 1.710 | 0.491 | 0.141 | 0.375 | 0.76 |

1)城区农村包括南明区、云岩区和小河区

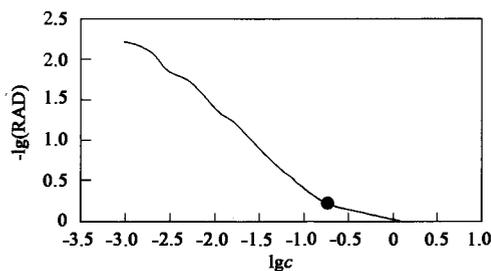


图4 贵阳市表层土壤镉元素浓度与相对累积密度的双对数分布曲线

Fig.4 Logarithm of the concentrations of Cd and the logarithmic curve of relatively accumulative density(RAD) in surficial soil of Guiyang

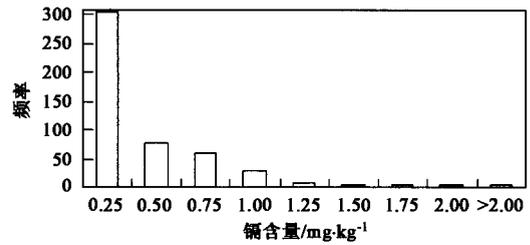


图3 贵阳市表层土壤镉含量分布频率直方图

Fig.3 Frequency distribution of Cd in the surficial soil of Guiyang

3.2 贵阳市表层土壤中镉基线的确定

3.2.1 用相对累积总量分析的方法确定基线值

元素的浓度值呈对数正态分布,在相对累积密度与元素浓度的双对数分布图中,分布曲线的拐点处元素的浓度值就是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^[11].

贵阳市土壤镉元素浓度与相对累积密度的双对数分布曲线见图 4.图 4 中拐点值对应的元素浓度为 0.189 mg/kg,那么镉元素背景与异常的分界值就为 0.189 mg/kg.在小于分界点的元素浓度数据的平均值 0.076 mg/kg 加 2 倍标准差 0.047 mg/kg 的控制线,0.029 ~ 0.123 mg/kg 通常是贵阳市表层土壤中镉元素的基线值范围.

3.2.2 用相对累积频率分析的方法确定基线值

这种方法采用正常的十进制坐标,累积频率-元素浓度的分布曲线可能有 2 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即可为基线值;较高点则代表异常的下限(人类活动影响的部分),而两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,则所测样品的浓度本身可能就代表了背景范围(基线)^[12-15].

如图 5,贵阳市表层土壤镉元素浓度与相对累积密度分布曲线存在 2 个拐点,拐点 1 为 0.149 mg/kg 和

拐点2为 1.010 mg/kg.对照上文确定的基线值范围,拐点1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 0.068 mg/kg或中值 0.068 mg/kg可以为基线值;较高点可能代表异常的下限(人类活动影响的部分).

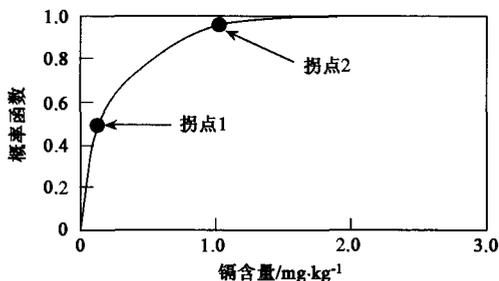


图5 贵阳市表层土壤镉元素含量概率函数
Fig.5 Probability function of the concentrations of Cd in surficial soil of Guiyang

综合以上 2 种方法的计算结果,以 0.068 mg/kg

作为贵阳市表层土壤镉元素的基线值,背景与异常的分界值就为 0.189 mg/kg,镉含量大于 1.010 mg/kg的表层土壤可能与人类活动有关,也可能与母岩等地质环境也有关系.

3.3 贵阳市表层土壤中镉的地质累积指数分析

地质累积指数(geoaccumulation index)通常称为 Muller 指数^[16,17],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金属污染程度的定量指标^[18],其表达式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{c_n}{1.5 \cdot BE_n} \right] \quad (1)$$

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^[18],而 Anon 则分为 5 个级别^[19],不同的级别分别代表不同的重金属污染程度(表 2).

表 2 地质累积指数不同级别代表的重金属污染程度

Table 2 Pollution degrees of heavy metals indicated by different classes of I_{geo}

| I_{geo} | 级别 | 污染程度 ¹⁾ | I_{geo} | 级别 | 污染程度 ²⁾ |
|-----------|----|--------------------|-----------|----|--------------------|
| <0 | 1 | 无污染 | <0 | 1 | 无污染或轻度污染 |
| 0~1 | 2 | 无污染到中度污染 | 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 | 中度污染到强污染 | 3~5 | 4 | 强污染 |
| 3~4 | 5 | 强污染 | >5 | 5 | 极强污染 |
| 4~5 | 6 | 强污染到极强污染 | | | |
| >5 | 7 | 极强污染 | | | |

1)参考 Forstner 标准; 2)参考 Anon 标准

在贵阳市表层土壤中,按照 Forstner 分级,在贵阳市表层土壤中,40%的表层土壤未受重金属元素镉的污染,19%的表层土壤在无污染到中度污染之间,14%受中度污染,19%的表层土壤在中度污染到强污染之间,7%受强污染,1%的表层土壤强污染到极强污染之间;按照无污染土壤所占比例的大小:城区农村 < 白云区 < 清镇市 < 乌当区 < 息烽县 < 开阳县 = 修文县 < 花溪区.具体分布情况见图 6.

按照 Anon 分级,贵阳市的表层土壤中重金属污染元素镉的污染情况为 40%的表层土壤介于无污染或轻度污染之间,19%的表层土壤受中度污染,41%的表层土壤介于中度污染到强污染之间.

3.4 贵阳市表层土壤中镉的污染程度分析

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^[20,21]:

$$CD = \frac{c_i}{c_A} - 1 \quad (2)$$

式中, c_i 表示的是镉元素第 i 个样品的分析值(样品

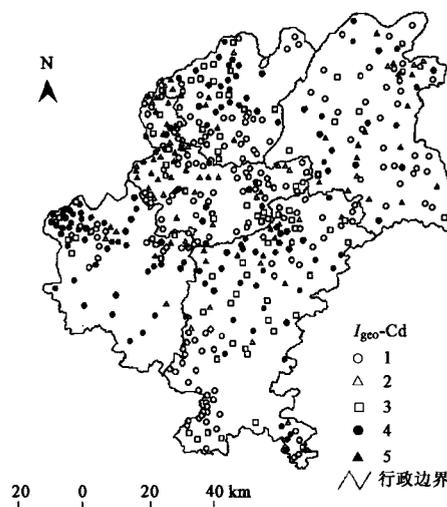


图6 贵阳市表层土壤中镉的地质累积指数 I_{geo} 分布
Fig.6 Distribution of I_{geo} for Cd in surficial soil of Guiyang

中镉的浓度), c_A 表示环境中镉元素浓度的允许上限, 一般为土壤环境质量标准. 本研究中 c_A 值取国家土壤环境质量一级标准(自然背景) $0.2 \text{ mg/kg}^{[22]}$, 结果见图 7.

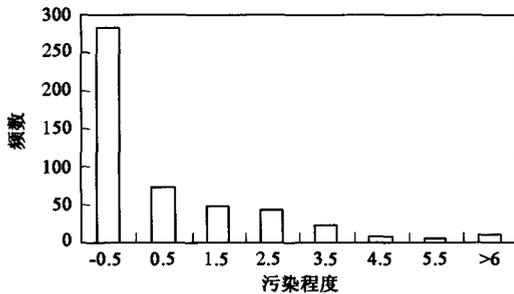


图 7 贵阳市表层土壤中镉的污染程度频数统计

Fig. 7 CD frequency on Cd in surficial soil of Guiyang

由计算结果可知, 贵阳市表层土壤中重金属镉的污染程度最大为 12.1, 57.9% 的表层土壤未受到镉元素的污染. 96% 的表层土壤污染程度小于 4, 总污染程度大于 0, 即总体受到污染.

4 结论

用地质累积指数 (I_{geo}) 和污染程度 (CD) 计算的贵阳市表层土壤中镉的污染情况, 地质累积指数是用本研究所得的基线值计算得出, 而污染程度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. 对比 2 种计算结果, 可以看出对贵阳市表层土壤中镉的污染情况大致相同. 即 60% 左右的表层土壤对于重金属元素镉来说, 基本“洁净”, 15% 的表层土壤受到人为影响, 25% 的表层土壤受到镉的污染.

参考文献:

- [1] Salminen R, Tarvainen T. The problem of defining geochemical baseline: A case study of selected elements and geological materials in Finland[J]. J Geochemical Exploration, 1997, 60(1): 91 ~ 98.
- [2] Salminen R, Gregorauskiene V. Consideration regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 647 ~ 653.
- [3] Darnley A G. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines [J]. J Geochemistry Exploration, 1997, 60(1): 1 ~ 5.
- [4] 赵琦. 西部大开发成都平原多目标地球化学调查正式启动[J]. 四川地质学报, 2000, 20(1): 28.
- [5] 张旭红, 林爱军, 苏玉红, 等. 镉引起蚕豆 (*Vicia faba*) 叶片 DNA 损伤和细胞凋亡研究[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 787 ~ 793.
- [6] 郭观林, 周启星. 重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 1013 ~ 1019.
- [7] 李淑梅, 卢耀东. 东莞地区土壤环境质量基本特征[J]. 韶关学院学报 (自然科学版), 2004, 25(6): 84 ~ 88.
- [8] 魏秀国, 江华, 少毅, 等. 广州市菜园土和蔬菜中镉含量水平及污染评价[J]. 土壤与环境, 2002, 11(2): 129 ~ 132.
- [9] GB/T 17141-1997, 土壤质量铅、镉的测定: 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [10] 夏汉平. 土壤-植物系统中的镉研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 1997, 3(3): 289 ~ 298.
- [11] Lepeltier C. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation[J]. Environmental Geology, 1969, 64: 538 ~ 550.
- [12] Bauer I, Bor J. Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Boden-Kennzeichnung der Empfindlichkeit der boden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenem Grundgehalt, pedogener An- and Abreicherung some antheopogener Zusatzbelastung Teil 2[M]. Berlin Texte56, Umweltbundesam, 1993.
- [13] Bauer I, Bor J. Lithogene, geonene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lobboden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd [J]. Mainzer Geowiss Mitt, 1995, 24: 47 ~ 70.
- [14] Bauer I, Spermerger M, Bor J. Die Berechnung Lithogener und geonener Schwermetallgehalte von Lobboden am Beispielen von Cu, Zn und Pb[J]. Mainzer Geowiss Mitt, 1992, 21: 47 ~ 70.
- [15] Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. Geochemical background can we calculate it? [J]. Environmental Geology, 2000, 39(9): 990 ~ 1000.
- [16] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geojournal, 1969, 2(3): 108 ~ 118.
- [17] Forstner U, Muller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hycarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact[J]. Geojournal, 1981, 5: 417 ~ 432.
- [18] Forstner U, Ahlf W, Calmano W, et al. Sediment criteria development-contributions from environmental geochemistry to water quality management[A]. In: Heling D, Rothe P, Forstner U, et al. Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories [C]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 311 ~ 338.
- [19] Anon. Die Lahn, Ein Fließgewässerökosystem [M]. Regierungspräsidium Giessen, Niedernhausen, 1994. 87.
- [20] Rapant S, Vrana K, Bodis D. Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Groundwater [R]. Geology Survey Slovak Republic, 1997. 127.
- [21] Rapant S, Raposova M, Bodis D, et al. Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic [J]. J Geochemical Exploration, 1999, 66(2): 151 ~ 158.
- [22] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].