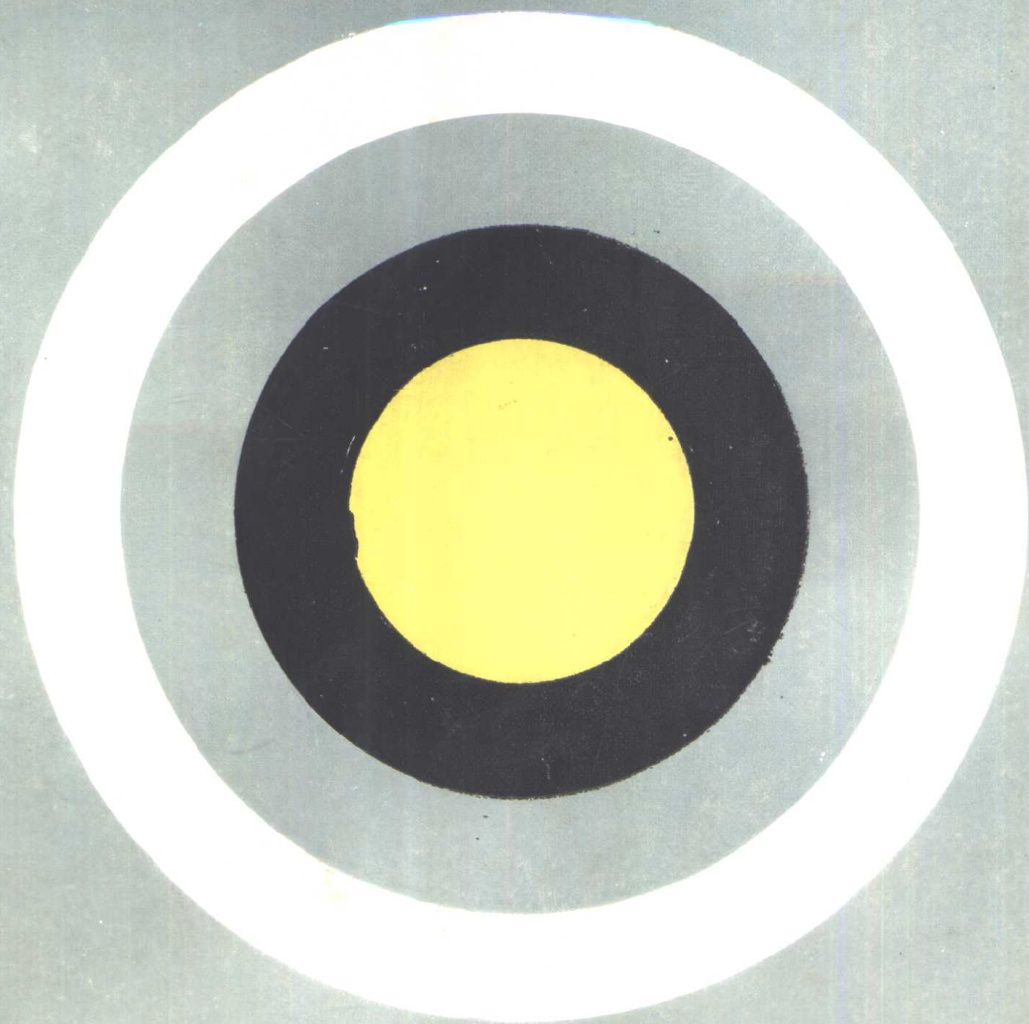


环境地球化学进展

夏增禄 主编

海洋出版社



56.652
468

环境地球化学进展

夏增禄 主编

海洋出版社

1986年 北京

- 00462

内 容 简 介

环境地球化学随着环境污染严重化而日益受到重视。环境背景值、环境容量以及污染物的迁移和转化是环境地球化学，也是整个环境科学的基础工作，是国家攻关项目之一。本书系统论述了土壤背景值的研究方法、土壤背景值形成的因素和土壤背景值图的几种编制方法，介绍了我国刚刚起步的植物背景值、环境容量、海洋污染和河流悬浮物中的元素分布特征等研究成果，对从事区域环境质量评价、进行环境污染趋势预测预报、制定环境标准和规划的研究人员、技术人员和管理人员，以及大专院校环境、地学、生物学和医学专业的师生有重要参考价值。

环境地球学进展

夏增禄 主 编

海 洋 出 版 社 出 版

(北京市复兴门外大街)

海洋出版社发行

华勘517印刷厂印刷

开本：787×1092

1/16 8印张： 字数：180千字

1986年8月第一版

(1986年8月第一次印刷)

印 数：1—1000

统一书号：13193.0881

定价：1.40元

58100

前 言

环境地球化学是七十年代发展起来的一门新兴的科学。随着环境污染问题的日益尖锐，环境地球化学愈益受到重视。

环境背景值、环境容量以及污染物的迁移和转化是环境地球化学，也是环境科学的基础工作。它们不仅为区域环境标准，环境污染防治，环境规划和工农业生产的合理布局等提供科学依据，而且也是土壤学、生物学、农学、地质学、地理学等的重要参考资料。

自七十年代以来，环境背景值、环境容量和污染物的迁移转化工作日益受到重视。1983年，我国把环境背景值和环境容量的工作列入国家攻关项目，这更掀起了广泛研究环境背景值和环境容量工作的热潮。但是，在环境背景值工作中，尤有是在环境容量工作方面，还有许多领域需要开发，新的方法需要提出，而污染元素在环境中的迁移也还仅处于开始深化的阶段。

本书系统介绍了北京地区土壤背景值研究的成果，其中除背景值工作中一般性的论述如背景值的判断与数理统计外，还对土壤机械组成，土壤有机质对区域土壤背景值的影响及其在土壤背景值确定中的作用作了新的阐述，对土壤背景值图的多种编制方法作了新的探讨。在较大区域上对我国京、津、唐地区主要土壤类型多种元素的分布特征，我国主要地带植物中若干化学元素的分布特征也作了初步探讨。因此，本书除具有区域研究的系统性特点外也在研究上具有一定的深度和广度。

在环境容量方面对大气、水域、土壤环境容量的概念、内容和研究方法进行了探讨，提出了某些新的概念和模式。

在水环境方面就我国开展较晚的河流悬浮物的区域性特征进行了研究。

环境地球化学是一个新的领域，还有许多工作要作，许多问题需要探讨，希望今后在这一领域能有更多的论文发表，以进一步加强学术交流，促进环境地球的化学的发展。

夏增禄

1983年12月

目 录

前言	夏增禄
海洋环境污染学的研究对象与任务	何悦强 (1)
北京农业土壤中镉、铅、铜、锌的背景值研究	中国科学院地理研究所等 (5)
北京土壤中镉、铅、铜、锌浓度的概率分布	李森照等 (18)
土壤元素背景图的编制与背景值评价	夏增禄 (32)
土壤环境背景图编制方法的探讨	李廷芳 (38)
土壤质地对土壤元素背景值的影响	夏增禄等 (46)
北京土壤背景中八种元素的含量与土壤机械组成的关系	李森照 (53)
北京土壤中八种元素的背景含量与土壤有机质的关系	李森照 (59)
北京土壤中的镉、铅、铜、锌含量的区域差异及其纵向分布 北京师范学院地理系等 (67)
京、津、唐地区土壤中若干元素的含量和分布特征	穆从如等 (78)
我国热带、暖温带、温带植物中的化学元素	王景华 (85)
铬在土壤农作物中的迁移特征	穆从如等 (90)
环境容量研究初探	薛纪渝等 (97)
京津地区潮白河—北运河悬浮物的地球化学特征	屈翠辉等 (103)
石家庄—衡水地区地下水临界深度的探讨	夏增禄 (109)
土壤中砷的存在形态及其测定方法	杨居荣等 (118)

C O N T E N T S

The Object and Task of Study on Marine Environment Pollution	<i>He Yunlang</i> (1)
A Study of Background Values of Cd, Pb, Cu and Zn in Agricultural Soil in Beijing.....	<i>Institute of Geography, Academia Sinica; Department of Geography, Beijing Teachers college</i> (5)
Probability Distribution of Content of Cd, Pb, Cu and Zn in Agricultural Soil in Beijing.....	<i>Li Senzhao et al.</i> (18)
The Drawing of Background Values Maps of Elements in Soil and their Evaluation.....	<i>xia zenglu</i> (32)
A Preliminary Study of Drawing Way of Soil Environmental Background Map.....	<i>Li Ting Fang</i> (38)
Effect of Soil Texture on Background Values of Elements in Soil	<i>xia zenglu</i> (46)
Correlation Between the Content of Eight Elements and Mechanical Composition in Soil in Beijing.....	<i>Li Senzhao</i> (53)
Correlation Between the Content of Eight Elements and Organic Sub- stances in Soil in Beijing	<i>Li Senzhao</i> (59)
Region Variance and Profile Distribution of Content of Cadmium, Lead, Copper and zince in Soil in Beijing area.....	<i>Department of Geography, Beijing Teachers College, Institute of Geography Academia sinica</i> (67)
Distribution and levels of Several chemical Elements of Soil in Bei- jing-Tianjin-Tangshan Area.....	<i>Mu Congren et al.</i> (78)
Chemical Element of Plants in Tropical Warm Temperate and Tem- perate zones in China.....	<i>wang jinghua</i> (85)
Movement of Chromium in Soil and Plants.....	<i>Mu Congren et al.</i> (90)
A Preliminary Study of Environmental Capacity.....	<i>Xue Jiyu et al.</i> (97)
Geochemical Characteristics of Suspended Mater Chaobaihe-Northern Canal, Beijing-Tianjin area.....	<i>Qu Cuihui et al.</i> (103)
The Study of Critical Depth of Ground Water on Hengshui-Shijia- zhuang Area.....	<i>Xia Zenglu</i> (109)
The Existing Form of Arsenic in Soil and Its Determination	<i>Yang Jurong et al.</i> (118)

海洋环境污染学的研究对象与任务

何悦强

(中国科学院南海海洋研究所)

一、提出海洋环境污染学的依据

我国从七十年代初期以来,海洋环境污染的调查研究已广泛的开展,取得了大量的分析数据,写出了大量的调查报告和有关的论文,但至今还没有一个确切的学科术语,只笼统地把海洋环境污染的调查研究工作称为海洋环境科学。实际上海洋环境污染的调查研究仅是海洋环境科学的一个重要部分,并不是海洋环境科学的全部研究内容,因此,把海洋环境污染的调查研究,称为海洋环境科学是不确切的。过去对海洋环境污染的调查研究,没有明确的学科概念,在这种学科概念不清的情况下,对海洋环境污染研究的研究对象、内容和任务也就不清,对海洋环境污染研究的发展方向,研究机构的设立、科技人员的培养、也就没有一个明确的目标,如目前设立的海洋环境监测中心站等,它们的任务实际上是海洋环境污染的监测,并非做白风、波浪、泥沙迴淤、航道港湾淤塞等环境问题的监测。这样实际上是名不符实的,如果改称为海洋环境污染监测中心站,那就一目了然它的监测对象和内容。这样对技术人员的培养,分析室的建立都有明确的目标。在海洋环境污染研究中没有确切的学科概念,是对海洋环境污染研究的发展不利的。鉴于这种情况,在十多年来海洋环境污染研究的实践基础上,结合我国的实际,提出一个具有我国特色的学科名称,是十分必要的。

提出海洋环境污染学 (*Marine Environment Pollutionology*) 这个术语的主要依据是:(1)从七十年代初期以来,我国从事海洋环境科学研究的内容、主要是海洋环境污染的有关问题,所以提出海洋环境污染学这门海洋环境科学的分支学科,是研究实践过程客观的发展结果,也更符合实际;(2)对海洋环境科学的含义,有两种不同的见解,一种认为,海洋环境科学除研究海洋环境污染外,还研究整个海洋环境有关的问题,这是一种广义的理解,也是对的,在海洋环境科学内是包括许多分支学科。另一种认为,海洋环境科学仅是研究海洋环境污染的有关问题,这是一种狭义的见解,这显然是不确切的,因为,海洋环境污染仅是海洋环境问题的一部分,在目前来说,海洋环境污染可以说是重要的一个方面,但它并不能包括所有海洋环境的问题。所以,海洋环境科学是个二级学科分类,它与海洋学是同一级的大学科,而且海洋学就是研究海洋环境的问题,那就又出现如何区别海洋学和海洋环境科学的研究对象与内容的问题,实际上海洋环境科学是可包括海洋学研究的部份内容,但不应是等于海洋学。所以,把海洋环境污染的研究工作,笼统称为海洋环境科学,还不如称为海洋环境污染学更为确切。用海洋环境科学这个术语,一方面把海洋环境科学研究的广泛内容,缩小到研究海洋环境

污染方面，是不恰当的。另一方面，又难免与海洋学在研究对象和内容上产生混淆，所以，用海洋环境污染学这个术语，就有别于海洋学，但同时它又是海洋环境科学的一个分支学科。它研究的对象是海洋环境污染问题，而不是研究整个海洋环境问题；〈3〉对海洋生物资源的保护，防止港湾回淤，航道淤塞，白风、波浪、海雾、海底火山，风暴潮、海洋沉积物的稳定性等海洋环境问题的研究，在海洋环境科学这个术语未出现前，已是海洋学各门分支学科研究的内容。如笼统用海洋环境科学，就与海洋学研究的内容难以区别。海洋环境污染问题，是人类生活和生产发展过程与海洋环境保护之间出现新的矛盾。在我国，七十年代初期才普遍引起人们的重视，过去没有任何海洋科学研究过这个问题。由此可见，应用海洋环境污染学这个术语，是有利于与海洋学的区分，也明确它是海洋环境科学的一门分支学科。这样它就具有自己独特的研究对象和内容，就有利于海洋环境污染学系统理论和研究方法的发展。这就是提出海洋环境污染学以使它能发展为一门学科的主要依据。

二、海洋环境污染学的研究对象与内容

海洋环境污染学的研究对象，是研究人类生活和生产过程排放的“三废”污染物质对海洋环境影响和保护优美海洋环境之间的矛盾。也就是研究海洋环境（大气、海水、生物、表层沉积物）污染物来源、含量分布，稀释，扩散，交换，吸附，凝聚，沉降，自净等迁移转化过程的规律，及其对海洋环境质量影响的作用，并对海洋环境受污染的程度作出现状和预测评价，研究海洋污染物质的防除技术，从而为治理和控制海洋环境污染提出保护海洋环境的规划和措施。

根据上述海洋环境污染学研究的对象，海洋环境污染学研究范围的上限是海洋上空对流层的顶部，下限是海洋表层沉积物，包括上下限之间的海水和生物。

海洋环境污染学是以海洋学与地球化学为主要的理论基础，广泛运用生物学、化学、地理学、物理学、气象学、水文学、沉积学，数学、医学、工程学等的基础知识和技术手段。

海洋环境污染学研究的主要内容，可以归纳为下列几点：（1）海洋污染物质的来源和通量的研究；（2）海洋污染物质的背景值与环境容量的研究；（3）海洋污染物含量的水平和垂直分布规律、以及季节时变化规律的研究；（4）海洋污染物迁移转化，扩散，自净过程机制的研究；（5）海洋环境污染物质之间及其与海洋环境理化条件之间相关性的研究；（6）海洋环境污染与海洋生物资源，人体健康之间关系的研究；（7）海洋环境污染生态系的研究；（8）海洋环境污染现状与预测评价的研究；（9）海洋环境污染预测预报的研究；（10）海洋环境污染物质监测分析方法的研究；（11）海洋环境污染防治系统工程的研究；（12）海洋环境污染制图的研究；（13）海洋环境污染分类规划和管理方法的研究。

三、海洋环境污染学的分支学科及其研究对象与内容

根据海洋环境污染学研究的对象和内容，以及近十年来海洋环境污染研究的实践、

海洋环境污染学可分为下列分支学科，即海洋大气污染学 (*Marine Air Polluology*)、海水污染学 (*Marine Water Polluology*)、海洋底质污染学 (*Marine Sediment Polluology*)、海洋生物污染学 (*Marine Organism Polluology*)、海洋污染医学 (*Marine Pollution Medicine*)、海洋污染生态学 (*Marine Pollution Ecology*)、海洋污染统计学 (*Marine Pollution Statistics*)、海洋污染工程学 (*Marine Pollution Engineering*)、海洋污染分析化学 (*Marine Pollution Chemistry*)、海洋污染制图学 (*Marine Pollution Cartography*)。海洋环境污染学这十门分支学科，它们的研究对象与内容是：海洋大气污染学、海水污染学、海洋底质污染学和海洋生物污染学、它们的研究对象与内容，是分别研究海洋环境中的大气、海水、底质和生物中污染物质的来源，含量分布和背景值，存在形态和迁移转化的规律、污染现状和预测评价、污染物质的防除技术、防治规划和管理方法，提出治理的对策。海洋大气、海水和底质污染学还研究污染物质的通量和容量，扩散稀释自净，吸附交换的规律。海洋生物污染学还研究污染物质对海洋生物危害的毒性毒理，污染物质在海洋生物体内富集过程的机理。

海洋污染医学研究的对象与内容，是研究受污染的海洋水产品、食盐等，通过食物链进入人体，或通过直接接触进入人体，在人体内的累积，所引起的各种公害病及其防治的方法；以及海洋各种污染物对人体健康影响的毒性毒理研究。

海洋污染生态学的研究对象与内容，是研究海洋污染引起海洋的生态环境，海洋动植物种群组合数量，海洋生物生理生态变化过程的机制和规律，提出防治的措施。

海洋污染工程学的研究对象和内容，是研究沿海工矿和城镇、海上石油等矿产资源开采的“三废”排放，船舶排污的处理技术、海洋污染物质回收清除的方法；并研究海洋污染防治系统工程技术实施。

海洋污染统计学研究的对象与内容，是运用数学统计学的方法，借用电子计算机，研究海洋污染物质含量之间，污染物质含量与海洋环境理化条件之间相关性；以及海洋污染物质的扩散稀释，通量与容量，预测预报等数学模式。

海洋污染分析化学研究的对象与内容，是研究海洋大气、海水、底质和生物分析样品的保存方法，海洋各种污染物质含量，存在价态和形态的分析方法，分析质量控制，污染物质在各界面吸附交换过程热力学和动力学的试验，海洋污染的监测方法。

海洋污染制图学的研究对象与内容，是研究编制海洋污染物质来源，污染物质含量等值线、含量变化曲线，污染程度分类和分区，污染防治规划等各种海洋污染图的方法。

四、海洋环境污染学当前的主要研究任务

根据我国海洋事业的发展，海洋环境污染学当前的主要研究任务，应围绕我国海岸带与滩涂资源综合调查、海上油田开发、海水增养殖的发展、沿海工厂、港口码头、发电站和经济特区建设的需要：第一，应加快查明我国沿海的污染物质来源，污染物质通过江河水，大气携带和沿海城镇、工矿、船舶、海上油田开发，直接排入海的污染物质入海通量；沿海大气、海水、底质、生物中污染物质的背景值；特别是油类、重金属和富营养化的物质背景值；沿海主要污染物质的环境容量和扩散自净的能力，编制出我国沿

海污染物质来源和污染物质含量的分布图。第二,要对我国沿海污染的现状进行评价分类,编制出我国沿海污染现状分类或分区图。第三,要对海上油田开发和沿海工厂、港口码头,发电站等大中型工程建设,进行其对环境的影响评价。第四,为了掌握我国沿海污染发展变化的情况,建立沿海环境污染监测站网,对沿海污染进行长期性的监测。结合上述的任务,开展我国沿海的污染物质含量分布、污染物质入海通量,主要污染物质对环境容量,存在价态与形态,吸附交换、稀释、扩散自净迁移转化规律,污染物质含量之间,污染物质含量与环境理化条件之间的相关性,污染现状评价与预测预报、污染物质的防除技术等海洋环境污染学有关的应用基础和基础理论课题的研究。

通过研究,为我国沿海环境保护防治规划和防治技术提供科学依据,同时,也将促使海洋环境污染学的研究向纵深发展,使具有我国特色的海洋环境污染学的系统理论和研究方法,更加完善。

参 考 文 献

- [1] 何悦强,为什么提出海洋环境污染学,海洋科学,3,(1982)。
- [2] 何悦强,十年来南海环境污染研究的发展与展望,中国环境科学学会征集学术论文,1983。
- [3] 何悦强等,海域质量评价,环境质量评价方法指南,中国环境科学学会环境质量评价专业委员会会编(1982)
- [4] 何悦强、温伟英,南海北部海区环境污染若干相关性研究,热带海洋,3,(1983)。
- [5] 黄杰刚,何悦强,海洋环境污染综合制图方法的探讨,海洋环境科学,2,(1982)。

北京农业土壤中镉、铅、铜、锌的背景值研究*

中国科学院地理研究所

北京师范学院地理系

前言

环境背景值研究是环境科学的基本内容之一，而土壤背景值又是环境背景值的重要组成部分，也是进行土壤污染研究和土壤环境质量评价的基础资料。农业土壤是人类食物生产的基础，环境质量研究最终都要与人体健康联系起来。因此，农业土壤中有害物质的背景值研究具有重要意义。

土壤是一个历史自然体，土壤中镉、铅、铜、锌的含量与成土母质和土壤类型有密切关系。人类长期的生产活动把自然土壤改造成为农业土壤，对其中的元素含量也产生一定的影响。随着近代工业和农业的不断发展，环境污染的规模和程度也在不断扩大和增加，环境污染的全球影响研究使人们相信，绝对不受污染影响的地方几乎是没有的，只是受污染影响的程度不同而已。因此，只能在相对来说不受或少受污染影响的农田采样来获取农业土壤背景值，这样的背景值只反映现阶段、该地点土壤的基本化学组成。可见，我们所理解的土壤背景值是指在一定时期中，在一定区域内，在不受或少受污染影响的情况下，土壤环境的基本化学组成。

一、区域环境概况

北京市东起东经 $117^{\circ} 32'$ ，西至东经 $115^{\circ} 20'$ ，南自北纬 $39^{\circ} 23'$ ，北到北纬 $41^{\circ} 05'$ 。总面积约16807.8平方公里，其中山区占62%，平原占38%。全市辖十区九县，总人口923万，其中九个市辖县人口363万。全市耕地面积643万亩，其中530万亩分布在平原地区。

本市按大地貌单元划分为山地和平原两大部分。关沟以西的西部山地统称西山，属太行山脉；关沟以东的北部山地称军都山，属燕山山脉。西部山地山高坡陡，海拔一般为1000—1500m左右，岩性以石灰岩、砂岩、页岩、凝灰岩、安山岩为主；北部山地海拔一般为800—1000m左右，其中夹有较为广阔的山间盆地和低山丘陵，相对高度较小，岩性以片麻岩、花岗岩、安山岩、凝灰岩和白云质灰岩为主。延庆盆地和广大的平原地区为河流堆积物。北京平原由三部分组成：山前洪积扇平原，洪积冲积倾斜平原和冲积

* 参加人员：中国科学院地理研究所的夏增禄、李森照、王立军、孟维奇、何瑞珍、穆从如、沈瑞珍，北京师范学院地理系的李廷芳、胡宝林。

平原。平原的物质组成主要是泥沙和黄土性物质等河流冲积物。

北京属暖温带季风气候，冬季干燥寒冷，春季干旱多风，夏季炎热多雨，雨量集中且变率大，秋高气爽，四季分明。平原区平均气温11—12℃，无霜期180—190天，年平均降水量641mm，年平均蒸发量2033.8mm，年平均干燥度1.07，属丰湿润气候。山区气候垂直变化显著，无霜期一般低于180天，海拔2000m以上的山地无霜期仅90天，年平均气温仅4℃左右。西部和北部山地对来自东南方向的热带海洋气团有阻挡作用，在山前和前山区形成50公里左右的多雨带，年降水量达700mm左右，背风坡及其后边的谷地和山间盆地（延庆）是雨影区，年降水量仅400—500mm，是北京少雨区。本市主要河流有永定河、潮白河、北运河、拒马河和洹河。

大约在1800m以上的中山顶部分布有山地草甸土；800m以上的阳坡，600m以上的阴坡为山地棕壤；低山丘陵和河谷阶地广泛分布有各类褐土。北京平原地区广泛分布着不同种类的褐土和潮土，褐土为北京的地带性土壤。北京平原早已辟为农田，耕作历史悠久，农业发达，近郊以蔬菜生产为主，远郊为粮食产区。

二、样点布设和样品的采集、制备

北京的主要农业土壤中褐土和潮土是我们研究的重点，并采了少量的棕壤样品。

1. 样点布设

采样点布设的根据：

- (1) 地形部位：西部山地和北部山地；西部山前平原和东部山前平原；远郊平原和近郊平原（受城市影响程度不同）。
- (2) 土壤类型：褐土、潮土和棕壤。根据土壤类型和成土母质的差异布点。
- (3) 五个水系的沉积物。
- (4) 十三个区县。每个区县一般要设二、三个主要剖面点，若干混合样点。
- (5) 避开外源污染影响，离公路百米以远。
- (6) 样点要具有代表性。

全市共采集32个剖面样（152层），95个混合样，共计127个耕层土样，总样品数47个，详见表1。

表1 北京农业土壤样品一览表

区域	土类	褐土					潮土					棕壤				
		混合样	剖面数	剖面层	耕层样	总数	混合样	剖面数	剖面层	耕层样	总数	混合样	剖面数	剖面层	耕层样	总数
山区		6	9	38	15	44						2	7	2	7	
山前平原		8	6	28	14	36										
远郊平原		8	2	10	10	18	50	6	29	56	79					
近郊平原							23	7	40	30	63					
平原		8	2	10	10	18	73	13	69	86	142					
总计		22	17	76	39	98	73	13	69	86	142	2	7	2	7	

2. 样品采集和制备

样品采集和制备要点:

(1) 采样方法统一。剖面点按发生层次分层描述, 记载深度、湿润情况、紧实度、结构、质地、颜色、孔隙、植物根系、动物穴、新生体、侵入体等。自下而上分层分别采土一公斤。混合样主要采耕作层(大约0—20cm)土样, 必要时采犁底层(大约20—40cm)土样, 要求地块在两亩以上, 五点梅花形混合取样, 每层取土样两公斤。

(2) 样品制备统一。土样采回后集中, 统一处理。捣碎风干, 拣去植物根、叶子、石块, 用玛瑙研钵研细, 通过100目尼龙筛, 混合均匀, 制成待测样品, 装入玻璃瓶中备用。注意在样品制备过程中不接触金属机具和器皿。

三、分析方法及分析质量控制

1. 土壤中镉、铅、铜、锌的分析方法

镉、铅、铜、锌采用统一的分析方法〔1〕。

土样用王水-高氯酸消煮, 取部分水相溶液试样, 按Cu、Zn测定条件(表2)用原子吸收分光光度计测定之; 另一部分试样用双硫脲-醋酸丁脂萃取, 按Cd、Pb的测定条件(表2)用原子吸收分光光度计测定有机相中的Cd和Pb。

表2 火焰原子吸收分光光度法测定Cd、Pb、Cu、Zn的条件

元素	灯电流 (mA)	狭缝 (mm)	波长 (Å)	焰高 (标尺测度)	高压 (V)	空气 (l/h)	乙炔 (l/h)
Cd	5	0.2	2288	5.5	720	310	35
Pb	7	0.2	2832	5.6	700	320	45
Cu	5	0.1	3247	6.2	620	320	35
Zn	9	0.2	2137	5.5	730	310	55

我们使用国产WFD-Y₂型原子吸收分光光度计, 用空气-乙炔火焰, 预混合型燃烧器(单缝长10cm)。

2. 分析质量控制

我们参加了农牧渔业部环境保护科研监测所组织的土壤参考样品的比较测试, 结果见表3、表4和表5。

本实验室的测定结果均属正常值范围。但与真值相比, 按95%置信范围来衡量: 标准溶液测定——铅、铜值稍高, 锌值稍低, 镉值较理想; 土壤模拟液测定——铜值稍高, 锌值稍低, 铅、镉值较为理想。但在全国6个统一土样的测定中(表5), 3号土镉值异常高, 5号土镉值异常低, 6号土镉值稍高, 其它值均在适宜范围内, 即在实验室之间平均值的95%置信范围内。

表3 标准溶液(S-1)测定的准确度和精密度〔2〕(单位: ppm)

项 目	元 素		Cd		Pb		Cu		Zn	
	\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
本实验室测定值	10.2	0.56	106.6	3.55	102.7	1.15	95.3	3.06		
协作组实验室量目	11		11		12		12			
平均值 \bar{X}	9.99		100.4		99.9		98.5			
标准差 S	0.443		3.06		2.43		3.70			
变异系数 C.V.(%)	4.44		3.05		2.43		3.76			
相对误差 R.E.(%)	0.1		0.40		0.1		1.50			
真 值	10.0		100.0		100.0		100.0			
平均数95%置信域	9.7—10.28		98.2—102.6		98.4—101.4		96.2—100.8			
在95%置信范围内的实验室数	5		7		6		4			

表4 标准模拟液(S-2)测定的准确度和精密度〔2〕(单位: ppm)

项 目	元 素	Cd	Pb	Cu	Zn
本 实 验 室	平均值 \bar{X}	0.387	29.00	27.73	93.93
	标准差 S	0.31	0.40	0.115	1.75
	变异系数 C.V.(%)	8.01	1.38	0.41	1.86
	相对误差 R.E.(%)	3.25	3.3	10.8	6.1
	系统误差估计因子 R	0.16	0.95	9.05	1.33
协 作 组	实验室数目	12	12	15	14
	平均值 \bar{X}	0.414	29.5	25.0	99.9
	标准差 S	0.041	2.54	2.28	3.47
	变异系数 C.V.(%)	9.90	8.61	9.12	3.51
	相对误差 R.E.(%)	3.50	1.67	0	1.0
真 值	0.400	30.0	25.0	100.0	
实验室平均置信范围(0.95)	3.385—0.443	27.8—31.2	23.8—26.3	96.9—101.1	
在95%置信范围内的实验室数	7	7	9	9	

本实验室土壤中Cd、Pb、Cu、Zn的火焰原子吸收测定的回收率和精密度为: 回收率——Cd 102%, Pb 100%, Cu 104%, Zn 93%; 精密度——Cd 4.5%, Pb 1.3%, Cu 6.5%, Zn 4.1%。

表5 全国统一土样镉、铅、铜、锌的含量估计及与本实验室测定结果之比较〔2〕(单位: ppm)

项 目	1号 浙江红壤				2号 黑龙江黑土			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
本实验室平均值	1.588	36.44	38.73	108.23	0.159	18.54	22.27	63.82
本实验室标准差	0.170	0.96	0.95	1.06	0.003	0.95	0.80	2.62
可接受实验室的平均值	1.40	32.5	39.1	110.9	0.084	17.2	21.9	65.0
可接受实验室的平均值范围	1.09 1.59	26.5 37.4	34.8 45.3	88.5 150.9	0.035 0.159	13.7 21.8	19.4 24.9	44.9 87.0
可接受实验室数目	7	8	10	8	12	13	14	13
总实验室数目	8	8	10	8	12	13	15	13
可接受实验室的95%概率含量范围	1.40± 0.36	32.5± 7.5	39.1± 6.68	110.9± 38.5	0.084± 0.068	17.2± 4.7	21.9± 2.5	65.0± 20.2
实验室之间平均值的95%置信范围	1.40± 0.17	32.5± 3.2	39.1± 1.68	110.9± 11.0	0.084± 0.025	17.2± 1.1	21.9± 0.6	65.0± 4.4

项 目	3号 北京褐色土				4号 陕西黄土			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
本实验室平均值	0.305	20.6	23.32	85.66	0.122	18.31	24.28	65.78
本实验室标准差	0.020	0.77	0.28	1.13	0.021	1.45	0.29	0.52
可接受实验室的平均值	0.142	18.9	23.6	88.3	0.121	18.5	25.2	70.4
可接受实验室的平均值范围	0.078 0.210	15.9 22.3	20.4 26.4	75.9 111.6	0.092 0.169	14.7 25.6	20.4 31.6	52.9 84.2
可接受实验室数目	11	13	12	12	12	13	16	14
总实验室数目	12	13	13	13	12	13	16	14
可接受实验室的95%概率含量范围	0.142± 0.066	18.9± 4.2	23.6± 2.8	88.3± 18.8	0.121± 0.05	18.5± 6.3	25.2± 5.2	70.4± 16.3
实验室之间平均值的95%置信范围	0.142± 0.011	18.9± 1.2	23.6± 0.5	88.3± 3.8	0.121± 0.014	18.5± 2.1	25.2± 1.2	70.4± 4.8

项 目	土 样				5号 四川紫色土				6号 上海滨海冲积土			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
本实验室平均值	痕量	19.73	14.77	42.77	0.294	19.91	28.68	89.43				
本实验室标准差	/	0.90	0.99	3.83	0.036	0.30	2.17	3.89				
可接受实验的平均值	0.079	18.8	13.5	48.0	0.248	18.3	25.2	91.1				
可接受实验室的平均值范围	0.02	15.6	11.3	36.8	0.201	13.9	22.1	77.3				
	0.108	23.5	14.8	61.2	0.290	23.7	28.9	110.2				
可接受实验室数目	12	13	15	13	11	13	16	13				
总实验室数目	13	13	15	13	12	13	16	14				
可接受实验室的95%概率含量范围	0.079±	18.8±	13.5±	48.0±	0.248±	18.3±	25.2±	91.1±				
	0.05	4.4	2.0	12.9	0.053	5.6	4.2	16.1				
实验室之间平均值95%置信范围	0.079±	18.8±	13.5±	48.0±	0.248±	18.3±	25.2±	91.1±				
	0.01	1.2	0.51	2.7	0.017	1.7	1.13	5.43				

四、农业土壤背景值分析数据的可靠性判断

1. 可疑值的剔除

虽然在周密布设采样点时尽力避开外源污染的影响，在样品分析中也经过严格的分析质量的控制，但在此基础上获得的分析数据，仍须要剔除异常值和可能的污染值。

我们用平均值加、减二倍标准差的办法，对大于或小于该范围值的数据视为可疑值予以剔除，但在剔除异常值时是以是否遭受污染、该点的母质类型、地形部位、有机质含量、机械组成等因素综合考虑，来判定可疑值是自然原因决定的还是由污染造成的，从而确定是否剔除。

2. 上、下层比较

农业土壤背景值以耕作层（约大0—20cm）为主要对象，可以将它和犁底层（大约20—40cm）进行差异显著性检验，也就是用上、下层比较的办法来判断表土是否遭受污染。

上、下层比较，若元素含量上层大于下层样品的出现频率不超过二分之一就不能作为差异显著性的检验对象，即不检验而认为无显著性差异；若元素含量上层大于下层样品的出现频率超过二分之一，则用t检验法进行差异显著性检验，如果无显著性差异可视为表土未受污染，否则即认为是可疑值。

表6 上、下层土壤中镉、铅、铜、锌、的含量（ppm）

层 次	样 品 数	Cd	Pb	Cu	Zn
0—20cm	32	0.130	12.38	17.31	42.32
20—40cm	32	0.120	12.58	16.47	43.16

从表 6 可以看出, 表土大于底土的元素只有镉和铜, 分别为 14 和 11 个样品, 占 32 个剖面层的 44.75% 和 34.38%, 即出现频率都不足二分之一, 故不能作为差异显著性与否的检验对象。也就是说, 不必进行检验, 表土和底土间肯定无显著性差异。至于铅和锌, 其表土含量小于底土, 不存在怀疑表层是否遭受污染问题, 无需进行检验。

土壤剖面中元素含量表明, 铅和锌的表土含量小于底土, 镉和铜虽然表土含量大于底土, 但二者之间无显著性差异。由此可以认为表层土壤的镉、铅、铜、锌含量没有遭受污染, 可以代表北京农业土壤的背景样品。

五、农业土壤中镉、铅、铜、锌浓度的分布类型检验

1. 土壤中四种元素浓度的分布类型检验

土壤中元素浓度的概率分布类型是由化学元素在固相介质中分布的均匀程度决定的。元素近似均匀地分散在各种组成矿物中时, 则母岩和土壤中的元素含量易呈现正态分布。一般岩石和土壤中的微量元素往往极不均匀地分布在各种组成矿物中, 由于元素分布的不均匀性使得它们在土壤中浓度的概率分布往往是对数正态或其它偏态类型的分布。由于成土母质类型的复杂性, 土壤又受到各种成土因素的综合叠加作用, 而土壤中既存在着元素的迁移、转化, 又存在着生物富集, 因而这些因素使土壤中各种元素的概率分布类型更加复杂。为此, 需要对土壤中元素浓度的概率分布类型加以判定。

我们用直方图法、概率纸图示法、偏度峰度法和 X^2 检验法 (当样本数小于 50 时用 W 检验法) 四种方法检验北京农业土壤中镉、铅、铜、锌四种元素含量的分布类型。根据四种方法检验结果判定北京农业土壤、褐土和潮土中锌、铅为正态分布, 铜、镉为接近对数正态分布。(有关土壤中镉、铅、铜、锌浓度的概率分布研究及详细检验结果见本刊另文专述)。

2. 土壤中镉、铅、铜、锌背景值的表示方法

统计规律表明, 算术平均值可以表达正态样本或接近正态样本的平均浓度; 几何平均值可以表达对数正态样本或接近对数正态样本的平均浓度。在判定土壤中元素浓度的概率分布类型后, 分别采用不同方式表示它们的背景值: 凡属正态分布或接近正态分布的元素, 其背景值用算术平均值加减标准差来表示, 例如锌、铅; 凡属对数正态分布或接近对数正态分布的元素, 其背景值用几何平均值乘除几何标准差来表示, 例如铜、镉。

六、北京农业土壤中镉、铅、铜、锌的背景值

我们把北京主要农业土壤中所有耕层土壤 (大约 0—20cm) 总称为北京农业土壤, 它包括褐土、潮土和棕壤, 其中褐土和潮土是我们研究的重点。

北京农业土壤中四种元素的所有分析数据, 用平均值加减二倍标准差的方法剔除异常值; 又用上、下层比较法判断表土未遭污染; 还对土壤中元素浓度的概率分布类型进行了检验, 判定锌、铅属于正态分布, 铜、镉属于接近对数正态分布; 最后, 用算术平均值和标准差表示锌、铅的背景值, 用几何平均值和几何标准差表示铜、镉的背景值