

# 第二松花江 环境科学论文集

中国科学院长春分院《第二松花江环境科学论文集》编委会

PROCEEDINGS OF THE SECOND  
SONGHUA RIVER SYMPOSIUM  
ON ENVIRONMENTAL SCIENCE

吉林人民出版社

X-53

15.17.-13

|  
354039

## 第二松花江环境科学论文集

Proceedings of the Second Songhua River  
Symposium on Environmental Science

中国科学院长春分院  
《第二松花江环境科学论文集》编委会 编

吉林人民出版社

## 内 容 简 介

本文集系由1982年2月在长春举行的《第二松花江环境科学学术报告会》的论文中选编而成的。内容包括：环境背景值；污染状况和污染物空间分布；色谱-质谱、I C P 发射光谱、电化学、原子吸收、分光光度、火花源质谱、荧光等方法在江水水质分析中的应用。

本文集可供环境科学工作者及有关科研、教学部门参考。

## Brief Introduction

This is the proceedings compiled by selected papers from "The Symposium on Achievements in Environmental Scientific Research of the Second Songhua River" held in Changchun in February 1982. It includes the papers on environmental background, pollution condition and spatial distribution of pollutants, and applications of the methods of chromatography-mass spectroscopy, ICP emission spectroscopy, electrochemistry, atomic absorption spectroscopy, spectrophotometry, spark source mass spectroscopy and fluorescene in analyzing the water quality of river water.

It gives a reference to environmental scientific workers and certain scientific research and teaching departments.

## 第二松花江环境科学论文集

中国科学院长春分院

《第二松花江环境科学论文集》编委会 编

\*

吉林人民出版社出版、发行

长春新华印刷厂印刷

\*

787×1092毫米16开本 12印张 277,000字

1982年12月第1版 1982年12月第1次印刷

印数：1—5,000 册

书号：13091·135 定价：3.00 元

## 编 辑 委 员 会

主任：吴学周（中国科学院长春应用化学研究所）

副主任：袁秀顺（中国科学院长春应用化学研究所）

黄锡畴（中国科学院长春地理研究所）

委员：（按姓氏笔划为序）

王稔华（中国科学院长春地理研究所）

朱颜明（中国科学院长春地理研究所）

刘军（中国科学院长春应用化学研究所）

吴敦虎（中国科学院长春地理研究所）

李文理（中国科学院长春地理研究所）

杜泰占（吉林人民出版社）

汪尔康（中国科学院长春应用化学研究所）

汪炳武（中国科学院长春应用化学研究所）

陈棠颐（中国科学院长春应用化学研究所）

董万堂（中国科学院长春应用化学研究所）

## EDITORIAL COMMITTEE

**Chairman:** Wu Xuezhou (Sho-Chow Woo)

(Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

**Vice-Chairman:** Yuan Xiushun

(Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

Huang Xichou

(Changchun Institute of Geography,  
Chinese Academy of Sciences)

**Members of the Committee:**

Wang Renhua (Changchun Institute of Geography,  
Chinese Academy of Sciences)

Zhu Yanming (Changchun Institute of Geography,  
Chinese Academy of Sciences)

Liu Jun (Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

Wu Dunhu (Changchun Institute of Geography,  
Chinese Academy of Sciences)

Li Wencheng (Changchun Institute of Geography,  
Chinese Academy of Sciences)

Du Taizhan (Jilin People's Press)

Wang Erkang (Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

Wang Bingwu (Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

Chen Tangyi (Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

Dong Wantang (Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences)

# 前　　言

松花江是我国东北地区水资源最丰富的河流之一，它流经吉林省的支流叫第二松花江（简称“二松”）。

解放后，随着我国工业建设的蓬勃发展，大量工业废水注入江河，造成严重污染，直接影响着沿江两岸人民的身体健康。为了消除污染，造福后代，净化江河，近年来，吉林省科委、吉林省环保局组织了省内许多单位围绕着“二松”水质污染等问题开展了广泛的调查与科研工作。

中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院长春地理研究所也对“二松”水中无机与有机污染物的分析方法、富汞沉积物的综合治理、流域环境背景值以及甲基汞的污染状况等进行了调查与研究，并取得了一定的成果。

一九八二年二月，在中国科学院环境科学委员会、吉林、黑龙江两省科委的大力支持下，中国科学院长春分院学术委员会于长春召开了“第二松花江环境科学学术报告会”。参加这次报告会的有：中国科学院环境化学研究所、长春应用化学研究所、长春地理研究所、吉林省环保局、吉林大学、东北师范大学、吉林化学工业公司研究院以及有关环境科研、监测部门近四十个单位。在会上，长春应用化学研究所、长春地理研究所宣读和提交论文 150 篇，对“二松”环境科研提出了一些较成熟的方法、经验和重要数据，具有一定的学术意义和实用价值。

为了扩大学术交流和给防治“二松”污染提供参考资料，我们从中选录了一部分论文报告，编辑出版了这本论文集。这些结果是初步的，希望读者批评指正。



一九八二年五月

## 目 录

- 关于环境背景值研究的几个问题 ..... 朱颜明 富德义 吴敦虎 ( 1 )
- 长白山区岩石化学组成及其环境意义 ..... 富德义 朱颜明 孟宪玺 余中盛 吴敦虎 ( 10 )
- 长白山区几种优势植物微量元素的组成 ..... 朱颜明 富德义 余中盛 孟宪玺 李崇嬉しい 黄锡畴 ( 17 )
- 对第二松花江流域环境背景值的研究 ..... 余中盛 孟宪玺 朱颜明 富德义 俞穆清 刘桂琴 汪淑哲 王起超 齐少华 康淑莲 赵亚军 ( 24 )
- 对第二松花江水系水质污染现状与特点的分析 ..... 余中盛 孟宪玺 朱颜明 ( 34 )
- 对第二松花江鱼类汞污染的研究 ..... 郝天朝 王稔华 王书海 刘桂琴 李淑兰 富德义 俞穆清 齐少华 ( 46 )
- 对第二松花江沉积物汞污染综合治理方案的探讨 ..... 王稔华 王书海 郝天朝 张明秀 ( 53 )
- 吉林省中部几个工业城市大气的烷基铅污染 ..... 孟 可 吴敦虎 刘景双 ( 63 )
- 吉林省原生环境中某些化学物质与人体健康 ..... 张学林 王宗义 李淑兰 任淑芬 王文生 ( 69 )
- 对第二松花江水中有机污染物分析 (气相色谱-质谱法) ..... 王仁萍 许志义 贺尊诗 高毅飞 陈棠颐 ( 79 )
- 对第二松花江水中多核芳烃的探查 ..... 曹淑英 周桂兰 马玉珍 ( 98 )
- 电分析化学法用于第二松花江水的分析 ..... 汪尔康 ( 106 )
- 分光光度法在第二松花江水分析中的应用 ..... 汪炳武 ( 114 )
- 原子吸收光谱法在第二松花江水分析中的应用 ..... 莫胜钧 ( 123 )
- 气相色谱法在第二松花江污染物分析上的应用
- 甲基汞、硝酸根和亚硝酸根的测定 ..... 曾宪津 孙世荣 缪秀珍 宋殿金 董万堂 ( 129 )
- 电感耦合等离子体发射光谱法在第二松花江水分析中的应用 ..... 刘春兰 孙亚茹 王小如 ( 138 )
- 第二松花江水的火花源质谱法分析 ..... 董兆权 李玉廷 隋喜云 王子树 ( 146 )
- 氢化物原子吸收法测定水中锡 ..... 杜新元 时 艳 ( 153 )
- 水中微量钛的萃取——分光光度测定 ..... 刘璇 ( 158 )
- 荧光法测环境样品中的硒 ..... 汪淑哲 权力莉 王文生 ( 164 )
- 巯基棉富集技术在痕量元素分离上的应用 ..... 俞穆清 刘桂琴 ( 172 )

## CONTENTS

Some Problems on the Study of Environmental Background Value	Zhu Yanming Fu Deyi Wu Dunhu ( 9 )
Environmental Significance and Chemical Composition of the Rocks in the Changbai Mountain District.....	Fu Deyi Zhu Yanming Meng Xianxi She Zhongsheng Wu Dunhu ( 16 )
Composition of Microelements in Some Dominant Plants of the Changbai Mountain Area.....	Zhu Yanming Fu Deyi She Zhongsheng Meng Xianxi Li Chonghao Huang Xichou ( 23 )
A Study of The Environmental Background Values in the Second Songhua River Basin.....	She Zhongsheng Meng Xianxi Zhu Yanming Fu Deyi Yu Muqing Wu Dunhu Liu Guiqin Wang Shuzhe Wang Qichao Qi Shaohua Kang Shulan Zhao Yajun ( 33 )
An Analysis of the Present Pollution of Water Quality in the Second Songhua River Basin and Its Characteristics	She Zhongsheng Meng Xianxi Zhu Yanming ( 45 )
A Study of Mercury Pollution of Fish in the Second Songhua River	Hao Tianchao Wang Renhua Wang Shaohui Liu Guiqin Li Shulan Fu Deyi Yu Muqing Qi Shaohua ( 52 )
Discussion on a Comprehensive Control Plan of Mercury Pollution Sediments of the Second Songhua River.....	Wang Renhua Wang Shuhai Hao Tianchao Zhang Mingxiu ( 62 )
Alkyl Lead Pollution in Air at Some Industrial Cities In the Central Region of Jilin Province.....	Meng Ke Wu Dunhu Liu Jingshuang ( 68 )
Influences of Some Chemical Substances in Original Environment of Jilin Province on Human Health.....	Zhang Xuelin Wang Zhongyi Li Shulan Ren Shufen Wang Wensheng ( 78 )
Analysis of Organic Pollutants in the Second Songhua River	Wang Renping Xu Zhiyi He Zunshi Gao Yifei Chen Tangyi ( 97 )
Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Samples of the Second Songhua River by HPLC	Cao Shuying Zhou Guilan Ma Yuzhen ( 105 )
Application of the Electrochemical Method to the Analysis of the Water of the Second Songhua River .....	Wang Erkang ( 112 )
Spectrophotometric Analysis of Water of the Second Songhua River .....	Wang Bingwu ( 122 )

- Application of Atomic Absorption Spectrometry in the Water Analysis of the Second Songhua River.....Mo Shengjun (128)**
- Gas-Chromatographic Analysis of Pollutants in the Second Songhua River—Determination of Methylmercury, Nitrate and Nitrite .....Zeng Xianjin Sun Shiron Miao Xiuzhen Song Dianjin Dong Wantang (137)**
- Application of ICP-OES in Analysis of the Water Samples of the Second Songhua River.....Liu Chunlan Sun Yaru Wang Xiaoru (145)**
- Analysis of the Water Samples of the Second Songhua River by Spark Source Mass Spectrometry .....Dong Zhaoquan Li Yuting Sui Xiyun Wang Zishu (152)**
- Determination of Tin in Water by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry.....Du Xingyuan Shi Yan (157)**
- Extraction-Spectrophotometric Microanalysis of Titanium in Waters .....Liu Xuan (163)**
- Detection of Selenium in Environmental Samples by Fluorometric Method .....Wang Shuzhe Quan Lili Wang Wensheng (171)**
- Application of Sulphhydryl Cotton Preconcentration Technique to Separation of Trace Elements.....Yu Muqing Liu Guiqin (182)**

# 关于环境背景值研究的几个问题

朱颜明 富德义 吴敦虎

(中国科学院长春地理研究所)

环境背景值（或自然本底值）的研究，是环境科学的重要任务之一。查明生物圈各环境要素中化学元素的组成和分布量，对工农业生产的合理布局、探查生物地球化学性疾病病因等都有重要意义。特别是在人类活动强烈冲击环境、生态平衡险遭破坏的今天，环境背景值的研究自然就成为国内、外学者共同关心的课题。环境背景值是环境科学研究中用以判断某个地区是否遭受有害物质污染的客观标准，是制订区域环境标准、进行环境质量综合评价的基础资料。近年来，有关这方面的调查资料日益增多。但是，各地所采用的调查研究方法并不统一，其结果必然影响这些数据的实际应用。现就背景值研究中遇到的几个主要问题，作一初步探讨。

## 一、环境背景值的基本概念

背景 (Background) 是很多学科都在使用的一个术语。在地球化学领域，背景常理解为克拉克含量、元素地球化学丰度。地球化学系统中元素平均含量的研究已有较长的历史了。自1815年以来，Phillips K.、Clarke F. W.、Washington H. S.、Ферсман A. E.、Виноградов A. П. 等相继发表了地壳中各种元素平均含量的资料<sup>[1]</sup>。不过，他们的大部分工作是讨论岩石的。至于土壤、天然水和植物中化学元素丰度的资料是本世纪50年代以后在Goldschmidt(1954)<sup>[2]</sup>、Rankama和Sahama(1955)<sup>[3]</sup>、Mason(1958)<sup>[4]</sup>、Turekian和Wedepohl<sup>[5]</sup>等著作中公布的。70年代环境问题出现后，发表这方面资料骤然增多。目前，美国地质调查局正在修订克拉克地球化学资料。必须指出，上述很多资料不是作为专门研究环境背景而收集的，而是作为研究某种地球化学过程而进行的。

在地球化学探矿中，也经常使用“背景值”这一术语。在这里，背景是相对于异常而存在的。目前，在环境背景值研究中关于背景值的确定方法，较之地球化学探矿中背景、异常的研究方法，有很多相同之处。

环境科学中所讨论的背景值，是作为判断环境污染程度的参照物而确立的。所以，我们认为环境科学中所研究的背景值，应是指未受外来物质污染的情况下，环境组成要素（岩石、土壤、沉积物、水、大气、植物等）的基本化学组成，它反映这些环境要素在自然界存在和发展过程中，其本身原有的化学组成特征。但是，正如格陵兰冰川考察发现的铅污染<sup>[6]</sup>所表明的那样，由于工业的发展，环境污染已成为全球性问题，特别是在距离工业城市不远的地区，要寻找绝对不受污染的环境组成要素是极端困难的。因此，我们所讨论的环境背景值，实际上又只是与一定的时间、地点相联系的相对概念，它反映不受或少受污染情况下，环境要素的基本化学组成。

## 二、环境背景值样品的采集

样品采集是背景值调查研究中的关键环节之一。为使获得的背景值能客观地反映某一地区环境要素化学组成的实际，采样时必须注意：采样点的布设要合理，采集的样品要有代表性。

采样点的布设问题，国内、外尚无统一的规范。Connor 等认为，体现背景值的研究，采样要有较大的范围，应包含一个自然单元，要体现背景浓度，即要排除已知或怀疑的次生成矿作用和人为污染<sup>[7]</sup>。一般认为，采样点的布设，既可以在尽可能地远离已知污染源和次生成矿作用影响的前提下，在研究地区内均匀地布设若干点，在每个点上采集有关种类的单一样点，即所谓网格法；也可以根据环境组成要素类型的不同（如按不同土壤类型、不同种属植物等）在区内按类型随机取样。我们从实践中感到，由于各地的自然环境不同，所反映的土壤、植被、天然水类型截然不同。用网格法取样确定的背景值，通常只能说明一般情况，可比性较差。如果按不同的成土母质、土壤类型采集土壤样品，按建群种、优势种等有代表性的植被类型采集植物样品，则所得的结果针对性强，有较好的实用价值<sup>[8]</sup>。

前面提到，背景值研究中的取样，是以正确反映环境介质的组成为目的的，而环境介质是一种十分复杂的自然体，不同部位，其组成变化是很大的。因此，取样时一定要考虑样品的代表性。我们在长白山区植物体中微量元素含量分布研究表明<sup>[9]</sup>，不同种属植物或同种植物不同器官微量元素的含量差异很大，红松的叶较之枝Ni含量高14倍，Cu高3.5倍。相反，在色木槭中叶较之枝Cu和Zn含量都低3倍。甚至植物的不同发育阶段、气候因素等都对微量元素的含量和分布有明显影响。实践表明，对大多数元素来说，植物取样最有利的部位是老器官。一般树枝中化学元素含量随时间的变化小，采集树枝样品最为适宜。对于草本植物，也应茎、叶分别采。还应注意向阳和背阴面兼采。最好是采集同种植物的多株混合样品。采集土壤样品时，除考虑土壤类型外，还应着重注意母质类型。对自然土壤，要按土壤发生层次取样。耕作土壤可按0—20cm、20—40cm深度采集。

## 三、背景值的可靠性检验

野外采样时，即便十分谨慎，有时难免会有异常样品混入。为此，对所取得的样品数据必须进行检验，以找出和剔除可能遭受人为污染和表生地球化学异常影响的样品。

背景值的检验，尚没有统一的方法，目前可供选用的有：

1. 上、下层比较法（t 值检验法）一般用于土壤背景值检验。即将表层土（通常为0—20cm）和底层土所得数据作显著性检验。如果表层土的平均值>底层土，且具有显著差异 ( $P < 0.05$ )，说明上层土壤可能受到沾污，应选用底层土作背景；若检验结果无显著性差异 ( $P > 0.1$ )，则可用表层作背景。这种方法比较简单，在土壤背景值研究中使用较普遍<sup>[10、11]</sup>。但是，我们认为这种方法有比较明显的弱点；首先，土壤剖面中元

素的分布是成土过程的产物。通常成土过程中，微量元素随水溶液向剖面深处淋溶，而植物根系、吸附性物质和共沉淀离子则要产生抗衡作用，这种动态平衡导致各种元素都以一定的含量和形式分布于土壤剖面中。如长白山区<sup>[8]</sup>、三江平原地区<sup>[10]</sup>土壤表层的Sr和Cd都显著高于底层。日本学者研究非污染林地土壤中微量元素时也发现Cd在表层有累积趋势。显然，这主要是生物富集的结果，与外来物质污染无关。其次，这种方法受被沾染元素的绝对含量影响明显，当土壤中含量较高（如Cu、Zn等），污染累积量又不太大时，就不会构成上、下层之间的明显差别。相反，若土壤中含量很低（如Hg、Cd等），则稍有一点沾污就可造成上、下层的显著差别。

**2. 平均数加二倍标准差法** 这种方法把大于平均值加二倍标准差的样本视为可疑污染样品，予以剔除。即

$$n_i > \bar{X} + 2S$$

式中  $n_i$  — 剔除样本

$\bar{X}$  — 算术平均值

S — 标准差

这个方法在地球化学探矿中，常用于异常下限（C<sub>A</sub>）的确定，即  $C_A = \bar{X} + 2S$ 。必须指出，这种方法确定异常下限是有前提的，即必须是单一地质体或各地质体中元素分布较均匀。因此，当土壤背景值检验中使用  $n_i > \bar{X} + 2S$  法时，也应该以成土母质一致和元素组成相对均匀为前提。如果在一个背景水平本身变动很大的地区，使用这个方法就往往可能把正常的背景当作污染样本加以剔除。于是，也有人主张采用  $n_i > \bar{X} + 3S$  进行检验\*。

**3. 富集系数法** 以土壤为例，土壤在长期风化过程中，易淋溶元素大量淋失，留下不易迁移的元素相对富集。如果不考虑其体积的改变，往往会得出某些元素浓度的增加是污染造成的错误结论。根据TiO<sub>2</sub>抗风化能力强，相对不移动的特点，可用 TiO<sub>2</sub> 作为参比化合物求出其他元素的富集系数<sup>[12]</sup>：

$$\text{富集系数} = \frac{(T_M/TiO_2)}{(T_M/TiO_2)} \frac{\text{土壤}}{\text{母质}}$$

式中  $T_M$  — 元素含量。

如果富集系数  $> 1$ ，表示有外来物质污染，富集系数  $< 1$ ，表示元素被淋溶。

富集系数法可以检验某一具体采样点，以至某一土层是否属背景范围。当然，本法也有局限性，对土壤来说，只有母质和土类相对应的情况下方能使用。

**4. 4d法或叫异常值舍弃法** 当某种元素的含量与该元素平均值的偏差，超过平均偏差的4倍时，该样本确定为异常样本，其数值予以剔除。计算方法

(1) 去除可疑污染值，得平均值  $\bar{X}$ ，

(2) 去除可疑污染值后，得平均偏差  $\bar{d}$ ，

$$\bar{d} = \frac{\sum (X_i - \bar{X})}{n},$$

(3)  $d = \text{“可疑值”} - \bar{X}$ ，

\* 周精忠等：贵阳地区土壤中有害元素背景值调查研究，1981（资料）

若  $d > 4 \bar{d}$ , 即该样本为受污染样本。此法可用于各种样品的背景值检验。

5. 相关分析法 对于成土母质相同的土壤, 某些元素之间应具有一定的相关性。正常情况下的任一种植物, 按其本身的生理功能的需要从土壤中汲取微量元素养分, 使植物体中元素之间也具有一定的相关性\*。这样, 就可以选取其中一种与其他元素有一定相关性的元素作为参比元素, 计算其他元素对参比元素的相关系数( $r$ )

$$r = \frac{\sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 \cdot \sum (Y - \bar{Y})^2}}$$

式中  $X$ —相关元素观测值

$\bar{X}$ —相关元素观测值的平均值

$Y$ —参比元素观测值

$\bar{Y}$ —参比元素观测值的平均值

$r$ —相关系数

并求出线性回归方程, 然后对回归方程建立一定信度(一般为90~95%)的置信带。落在置信带以内的样点, 即可认为符合背景值要求。落在置信带以外的样点, 则认为属异常样点, 可能是污染造成的。这种方法可用于各种自然体的检验。但对一些与选定的内参比元素无相关关系的元素, 则无法检验。

由上可见, 用于背景值检验的方法很多, 各种方法都有其优缺点, 在背景值检验时, 可根据具体情况选择使用。但是, 为准确起见, 对拟剔除样点应选用二种以上检验方法同时检验, 以确保背景值的可靠性。

#### 四、背景值的统计方法

目前, 环境背景值的统计方法, 一般采用算术平均值±标准差来表示<sup>[8, 13, 16]</sup>。但是, 必须指出, 这种表示方法只有对那些呈正态分布或近似正态分布的元素才是适用的。

研究表明, 自然界的岩石矿物中, 除部分常量元素(Si、Al、Fe等)服从正态分布外, 绝大多数微量元素则呈对数正态分布。原因是地壳中化学元素在时间和空间上的分布是不均匀的, 既有区域性分布特征, 又有时间上变化规律。以花岗岩中Zn的分布为例, 由于Zn<sup>2+</sup>与Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的晶体化学性质, 如有效离子半径(Zn<sup>2+</sup>—0.83, Fe<sup>2+</sup>—0.83, Mg<sup>2+</sup>—0.78)、电离势(Zn<sup>2+</sup>—17.89eV, Fe<sup>2+</sup>—16.16eV, Mg<sup>2+</sup>—14.96eV)、负电性(Zn<sup>2+</sup>—1.6, Fe<sup>2+</sup>—1.8, Mg<sup>2+</sup>—1.2)相近, 花岗岩中有三分之二以上的Zn与铁、镁硅酸盐矿物(主要是角闪石、黑云母)有关。Sandell和Goldich研究暗色矿物与浅色矿物中Zn含量的比率为

黑云母/长石+石英: ≈ 100

角闪石/长石+石英: ≈ 300<sup>[14]</sup>

说明长石、石英中Zn的含量则是很低的。

\* 富德义、朱颜明、黄锡畴: 长白山优势植物中的微量元素研究, 1982 (待发表)

土壤是地带性分布十分明显的自然体。化学元素在土壤中的行为，完全取决于元素的化学属性、岩石的矿物成分和生物气候条件。可想而知，土壤中各种元素的概率分布是十分复杂的。若月利之研究日本水稻土中元素分布后认为，Cu、Zn、Pb、Cr的浓度呈对数正态分布，V介于正态和对数正态之间<sup>[15]</sup>。我国各地土壤中元素分布的研究也发现，不同地区各种元素的概率分布很不相同。上海郊区土壤中Cd、Cu、Pb、As为对数正态分布，Cr、Hg近于正态分布<sup>[11]</sup>；贵阳地区土壤中Cu、F为正态分布，Zn、Cr、Pb呈近似正态分布，Ni、As为对数正态分布，Hg、Cd为偏态分布；苏州地区土壤中Co为正态分布，Ni、Cu近似正态分布，Pb、Zn为正偏分布，Cd为对数正态分布\*；三江平原土壤中Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Mo、Hg呈正态分布，Cr和Co近似正态分布，而Mn、Cd、Pb为对数正态分布<sup>[10]</sup>。不难看出，土壤中的Pb，绝大多数情况下是呈对数正态分布的。这就是说，在土壤背景值统计时，微量元素Pb若用算术平均值加减标准差来表示，势必导致结果偏高（表1）。

表1 土壤中Pb的两种统计方法比较 (ppm)

元 素	地 区	统 计 方 法			
		正 态 分 布		对 数 正 态 分 布	
		算术均值	标 准 差	几何均值	标 准 差
Pb	三江平原	22.64	10.65	17.79	1.96
	苏州地区	30.00	14.27	27.73	1.59

可见，统计方法的选择，应该根据元素的频数分布类型来决定。

鉴别频数分布类型的方法很多，有偏态、峰态法、卡埃平方( $\chi^2$ )符合检验法、Смирнов法和图示法等。前三种方法计算量比较大，在缺乏计算工具时使用起来很不方便。图示法则计算量小且直观有效。在背景值研究中值得提倡。

图示法的具体作法是：先将元素分析数据整理（列表）分组，制成频数分布表（表2），取含量分组的上限值（即分组右端点）为横坐标，频数为纵坐标，在方格纸上

表2 二松流域某些土壤（底层）中Hg的频数分布

分组右端点 $y_i$	频 数 $f_i$	累 计 频 数 $F_i$	经验分布 $F_n(y_i)$
25.5	5	5	6.7
35.5	15	20	29.1
45.5	13	33	48.5
55.5	9	42	61.9
65.5	11	55	81.3
75.5	4	59	87.3
85.5	6	63	93.3
95.5	3	66	97.8
105.5	1	67	99.3

\* 梁伟等：苏州地区土壤中重金属浓度的概率分布，1981（资料）

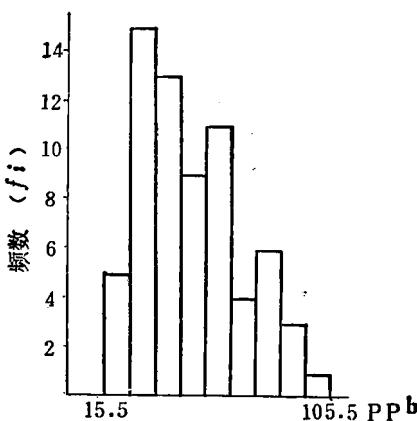


图1 二松流域Hg浓度频数直方图  
有偏差是允许的。一般地说，中间的点(30~70%)离直线的偏差不能过大，两头的点离偏差允许大一些<sup>[17、18]</sup>。

图示法的优点还在于：它可估计正态分布元素的均值( $\mu$ )和标准差( $\sigma$ )两个参数。如在图2中，纵坐标为50的直线点为A，A的横坐标就是 $\mu$ 的值。从图上看出 $\mu = 49.5$ ，它与计算值( $\bar{X} = 49.67$ )是很接近的。如果再在纵坐标15.9的直线上找出点B，B的横坐标就是 $\mu - \sigma$ 的估计值。图上看出 $\hat{\mu} - \hat{\sigma} = 25.5$ ，于是 $\hat{\sigma} = 49.5 - 25.5 = 24.0$ 。

各种元素的频数分布类型确定以后，即可进行背景值的准确统计。

对于服从正态分布的元素，背景值以算术平均值( $\bar{X}$ )、标准差( $S$ )及变异系数( $C_s$ )来表示：

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum X$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (X - \bar{X})^2}$$

$$C_s = \frac{S}{\bar{X}}.$$

对于服从对数正态分布的元素，背景值以几何平均值( $\bar{m}$ )、几何标准差( $\sigma$ )及变异系数( $C_g$ )来表示：

作直方图(图1)。根据直方图的对称情况，可大致估计元素属何种分布类型。但还需作进一步检验。为此，可在正态概率纸和对数正态概率纸上以经验分布值(%)或相对累积频数(%)为纵坐标，以元素含量为横坐标作图。如果在正态概率纸上呈直线，如第二松花江流域土壤中的Hg(图2)，即元素浓度服从正态分布。如果在正态概率纸上呈曲线(图3a)，而在对数正态概率纸上呈直线(图3b)，如三江平原土壤中的Cd，即元素服从对数正态分布。但是，由于数据的随机波动，打点略

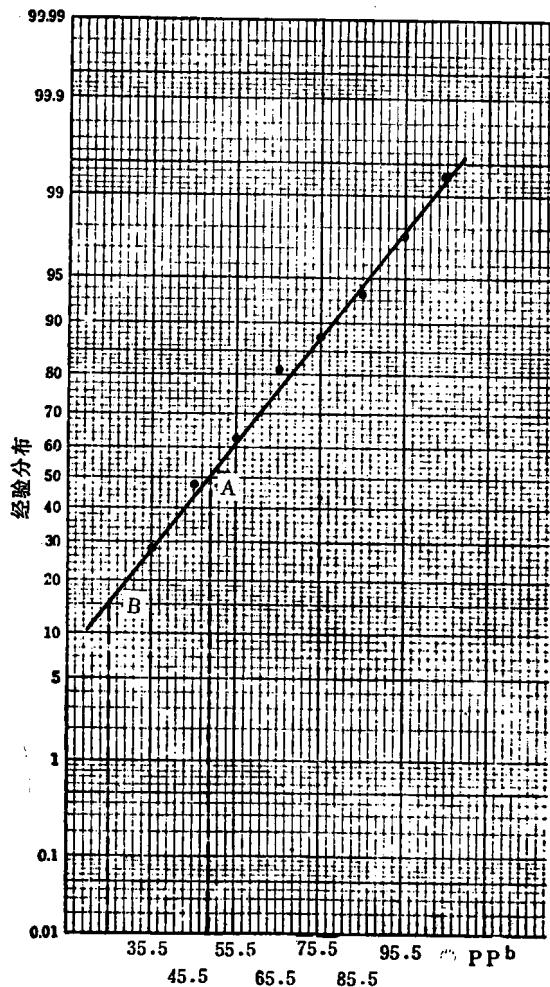


图2 Hg浓度频数分布概率曲线

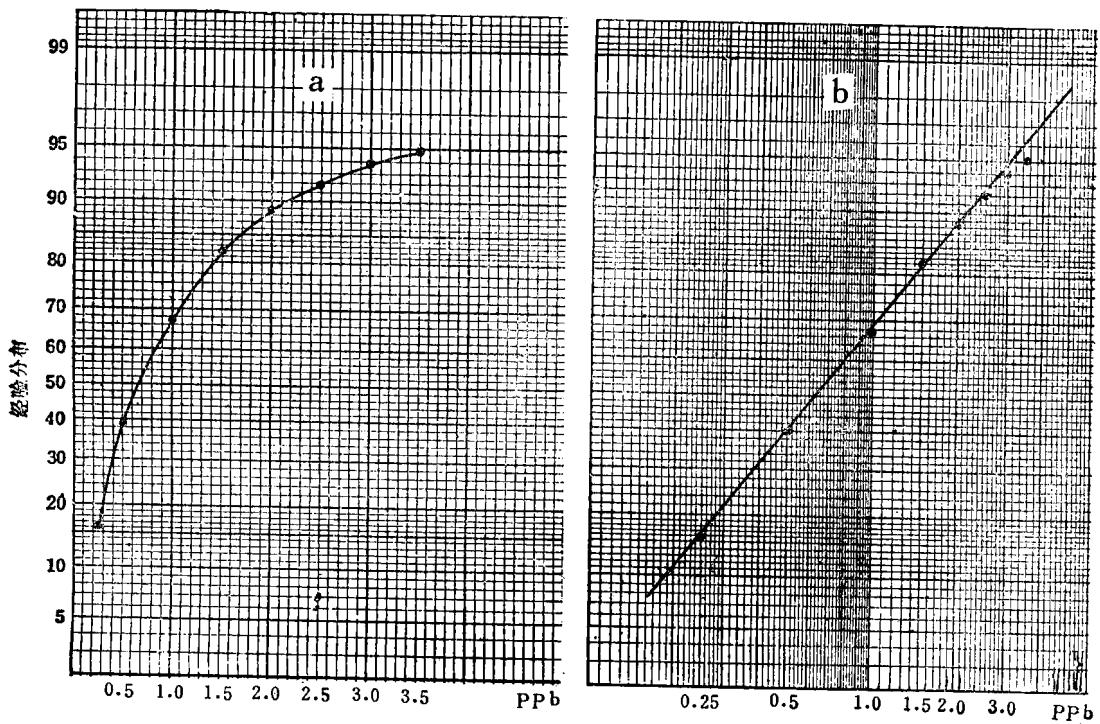


图3 Cd浓度频数分布概率曲线

$$\bar{m}_{ln} = \frac{1}{N} \sum \ln m$$

$$\sigma_{ln} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (\ln m - \ln \bar{m})^2}$$

$$C_\sigma = \sqrt{E \times p^{\sigma_{ln}^2} - 1}$$

$\bar{m}_{ln}$ 、 $\sigma_{ln}$ 分别代表几何平均值和几何标准差的自然对数，查 $\bar{m}_{ln}$ 、 $\sigma_{ln}$ 的反对数可求出 $\bar{m}$ 和 $\sigma$ 。

对于既不服从正态分布，又不服从对数正态分布的偏态分布元素，一般要通过偏态正态化后求其算术平均值和标准差。也可根据偏离上述两种分布的程度分别处理。如果接近正态分布，即按正态统计法；如果接近对数正态，则按对数正态统计法。

## 五、结语

环境背景值是一与一定时间、地点相联系的相对概念，它反映不受或少受污染情况下环境要素的基本化学组成。

环境背景值研究中，采样是关键环节。布点要合理，样品要有代表性。

背景值检验方法较多，各种方法都有其优缺点。检验时应根据具体实际选择使用，

必要时应采用两种以上方法同时检验。

地球表面元素分布的非均一性，造成环境介质中元素频数分布具有多种类型。为真实反映区域背景含量，必须按元素的频数分布类型进行背景统计。

### 参 考 文 献

- [1] 南京大学地质学系，地球化学（修订本）科学出版社，1979
- [2] Goldschmidt, V.M., 地球化学，(1954) (中译本) 科学出版社，1959
- [3] Rankama, Kalervo, and Sahama, T.G., Geochemistry, Chicago Univ. Press, 1955
- [4] Mason, Brian, Principles of geochemistry, New York, 1958
- [5] Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Geol. Soc. America Bull., V.72.
- [6] Murozumi, N. et al., Geochim. et cosmochim. acta, V.33, No.10, 1969
- [7] Connor, J.J. 等，中国大陆某些岩石、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
- [8] 黄锡畴、朱颜明等，环境中若干元素的自然背景值及其研究方法，科学出版社，1982
- [9] 朱颜明、富德义等，长白山区几种优势植物微量元素的组成，本文集第17页
- [10] 富德义、吴敦虎，三江平原土壤中微量元素背景值的研究，土壤通报 No.1.1982
- [11] 上海市农科院土肥所，农业环境保护，No.2—3, P.12, 1980
- [12] Moneal, J. M. et al., Geochim. et cosmochim. acta, Vol.38, 1974
- [13] 中国科学院土壤背景值协作组，土壤学报，Vol.16, No.4, 1979
- [14] Wedepohl, K.H., Handbook of geochemistry, I—3, New York, 1972
- [15] 若月利之，日本土壤肥料学雑誌，Vol.49, No.6, 1978
- [16] 余中盛、孟宪玺等，对第二松花江流域环境背景值的研究，本文集第24页
- [17] 中国科学院数学研究所统计组编，常用数理统计方法，科学出版社，1973
- [18] 刘璋温、戴树森等，概率纸浅说，科学出版社，1980