

浙江三市水稻 Pb 污染原因研究

罗杰¹, 王世纪², 温汉辉¹, 高芳蕾¹ (1. 广东省工程勘察院, 广东广州 510510; 2. 浙江省地质调查院, 浙江杭州 311203)

摘要 结合浙江省绍兴市、海宁市、台州市的工、矿、农业等生产状况, 针对区域多目标地球化学调查中已发现的 Pb 异常区域, 查明其总体特征, 包括明确异常平面及三维空间分布等特征, 说明异常的物质来源及成因, 研究 Pb 异常的地球化学行为及其农业生态环境效应。同时开展土壤环境质量评价、Pb 元素与农产品质量和安全关系研究、Pb 元素生物有效性、Pb 元素的赋存相态及环境变化(酸雨、土地利用改变等)时元素活化对农产品现时和潜在影响的研究。

关键词 Pb 异常; 异常下限; 异常成因; 生物有效性

中图分类号 X173 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)10-04611-03

Study on the Rice Pb Pollution in Three Cities of Zhejiang Province

LUO Jie et al (Guangdong Engineering Investigation Institute, Guangzhou, Guangdong 510510)

Abstract This study researches production situation on the combination of industry, mining and agriculture in Shaoxing, Haining and Taizhou Cities. Ascertaining the total characteristics of the Pb anomaly that include plane and three-dimensional distribution which found out by multi-target geochemical survey. It explains source and origin of the Pb anomaly and studies the anomaly element' geochemical behaviors and the effect on agricultural ecological environment. At the same time, it researches the uptodate and potential effect of soil environmental quality evaluation, the relationships among Pb anomaly, agricultural product safety, bioavailability of the Pb anomaly, form of Pb and elements activation when environment change on agricultural products.

Key words Pb anomaly; Anomaly threshold; Anomaly genesis; Bioavailability

1 材料与方法

1.1 工作区概况 绍兴、海宁、台州三市均是人口密集、工业发达的中等城市。绍兴是中国纺织品生产基地, 中国最大的节能灯生产和出口基地, 华东地区重要的家具制造基地和销售集散中心, 中国最大的平板荧光显示屏生产基地和开发中心; 海宁市被誉为“中国皮衣之都”, 是全国重要的皮革生产基地和集散中心, 装饰布的产量在全国名列第一, 形成了花样设计、纺纱织造、染色整理等专业分工、配套协作的一条龙生产体系, 几乎每镇每村都有制革的乡镇企业; 台州市以日用品生产见长, 台州中国日用品商城名列中国百强集贸市场、浙江省十大工业品市场和十大农副产品市场, 产品辐射国内 20 多个省、市。

三市的工业、农业等生产性污染及城市生活污染物的排放居高不下, 农业生态(地质)环境有逐步恶化的趋势^[1]。笔者参考前人相关工作, 重点研究了重污染企业排放对生态环境造成的影响及其影响的模式和规律^[2-5]。

1.2 样品采集

1.2.1 布样。根据异常区各元素分布形态、浓集中心位置及追索验证异常源需要^[6]设置不同功能的工作剖面。以绍兴市为例, 共设置 7 条剖面, SX-I、II、III 3 条剖面布置在水网平原区, 穿越绍兴市主要人口居住中心及工业密集区, 采集表层样、相态样、柱状样和植物样品, 主要用于研究异常元素空间分布特征、生态环境效应及追索异常源^[7-8]。PS、LZ、XT、MA 4 条剖面为检验元素矿化及采矿是否对该异常有贡献所设^[9](图 1)。其中以 SX-I、II、III 3 条工作剖面作为异常区, 另外 4 条工作剖面作为异常对比区。

1.2.2 采样。表层土壤样品沿剖面线以 300 m 间距采集, 土壤柱状样按土壤不同层位在地表以下 2 m 内布置样品, 同时采集对应的相态分析样品及水稻颗粒样品。采样时选取

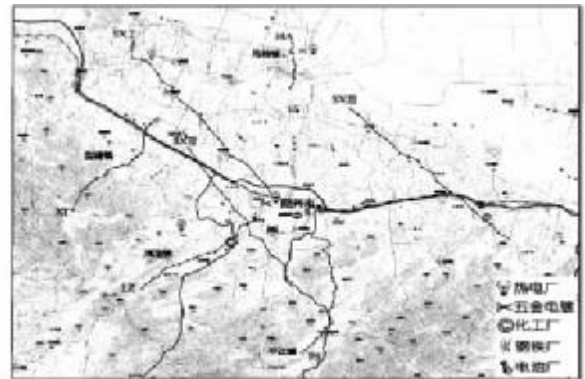


图 1 采样点点位图及工厂分布

Fig. 1 Point site of sampling and factory distribution

可以代表当地平均水平的长势中等的大田样品, 并且远离污染源污染, 采样面积一般为 1 m²。分析成果用于对比研究。

1.3 测试分析 所有土壤样品送中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所测试土壤样品和作物样品的 Pb 元素含量, 安徽省地质实验室完成 Pb 元素的相态分析。在分析过程中通过标准参考样、加标回收和室内外重复样、密码样的检验控制分析精密度和准确度。

2 结果与分析

2.1 土壤环境背景值的确定 绍兴市地表土壤中元素地球化学异常侧重对农产品有毒有害重金属元素的研究, 异常下限由浙江省北部地区表层土壤背景值^[10] $x + 2s$ (均值加二倍标准离差) 计算得出, 该下限值与《国家土壤质量标准》(GB15618-1995)^[11] 二类下限值非常接近, 可以广泛适用于有害元素丰富(轻度污染)的农业地质评价和预警作用。

2.2 Pb(铅)元素地球化学异常特征 绍兴、海宁、台州耕作土土壤类型均以脱潜潜育型水稻土为主^[12], 分析表明, 土体构型以 A-Ap-W-Gw-G-C 为主。研究工作共布置了 48 条柱状剖面, 其中绍兴 33 条、海宁 8 条、台州 7 条。据对比研究发现, 利用平均值所反应的垂向变化特征可以代表整体变化特征。研究结果表明: ①绍兴市 Pb 异常面积较大, 达

基金项目 浙江省与国土资源部合作项目(基[2002]008)。

作者简介 罗杰(1981-), 男, 湖北荆州人, 硕士, 助理工程师, 从事农业地质与生态地质研究。

收稿日期 2009-01-15

452 km²,异常峰值为 248.0 mg/kg,表层富集系数 1.83;浓集中心位于越城区和陶堰镇一带(图 2),平均值为 65.0 mg/kg。
 ②台州市 Pb 异常面积 132 km²,异常强度峰值 153.0 mg/kg,表层富集系数为 1.22,浓集中心主要位于峰江镇—泽国镇一

带(图 3),西头里村和横街镇也均存在高值异常。③海宁市无 Pb 异常。

绍兴、海宁和台州三市土壤柱中的 Pb 垂向上特征相似,

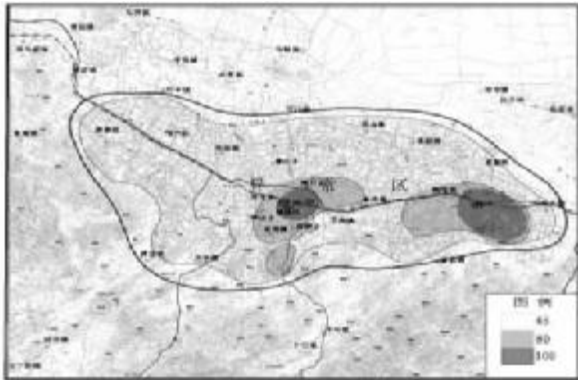


图 2 绍兴市 Pb 异常分布

Fig.2 Distribution of anomalous Pb concentrations in Shaoxing City

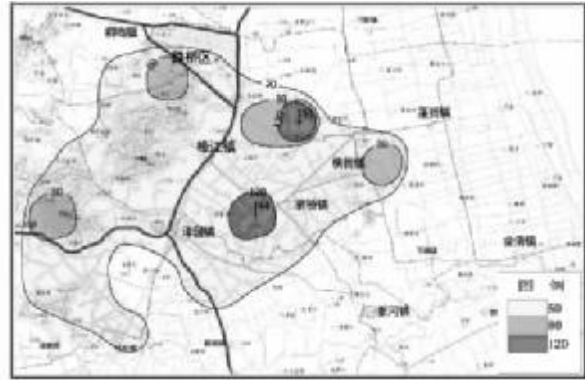


图 3 台州市 Pb 异常分布

Fig.3 Distribution of anomalous Pb concentrations in Taizhou City

铅含量随深度变化明显降低,即表层(A层)含量 > Ap(犁底层) > W(潜育层) > Gw(脱潜潜育层) > G > C,这是因为铅的地球化学性质不活跃,不易淋溶迁移^[13],但是在 pH 和 Eh 值降低情况下更利于铅的活化迁移^[14]。对比异常区和非异常区发现,在 80 cm 以下的深度,异常区和非异常区土壤中

Pb 含量相当;80 cm 以上的深度,异常区土壤中 Pb 含量明显高于非异常区(图 4)。

因此可以认为,该区 Pb 元素基本只存在于表层土壤中,以耕作层为主;异常埋深一般在 0.1~1.0 m,异常不生“根”,这正是人为污染形成异常的特征。

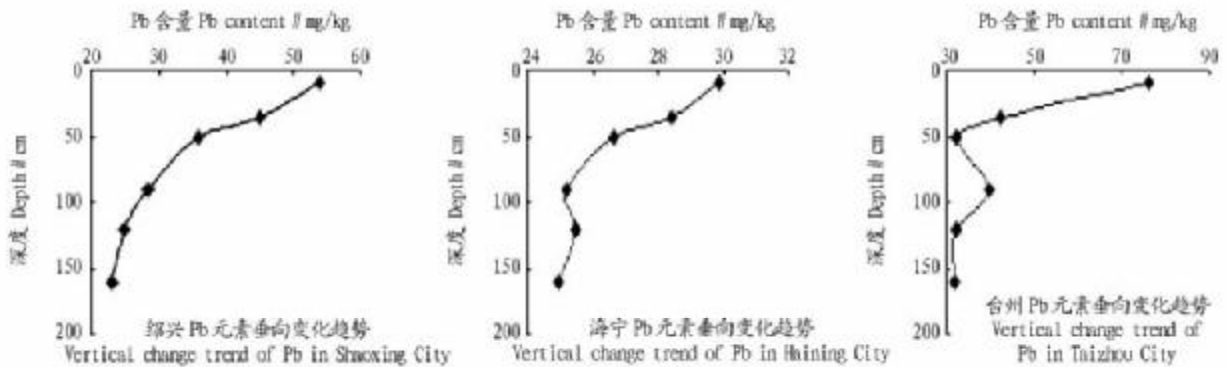


图 4 Pb 元素垂向变化趋势

Table 4 Trends of Pb in the vertical change

2.3 Pb(铅)元素对生态环境的影响

2.3.1 土壤环境质量。采用单因子污染指数法评价 Pb 对绍兴、海宁和台州市土壤的影响,单因子污染指数计算公式为:

$$P_i = C_i/S_i^{[15]}$$

式中, P_i 为重金属的单因子指数, C 为重金属的实测浓度 (mg/kg), S 为重金属的土壤评价标准 (mg/kg); 当 $P_i \leq 1.0$ 时,表示土壤未受污染;当 $1.0 < P_i \leq 2.0$ 时,表示土壤受轻度污染;当 $2.0 < P_i \leq 3.0$ 时,表示土壤受中污染;当 $P_i > 3.0$ 时表示土壤受重污染。采用《国家土壤环境质量标准》(GB15618-1995)^[11]中的二级标准作为评价标准 (pH < 6.5),从单因子和综合污染指数来看,绍兴、台州市土壤中的 Pb 含量符合二级土壤环境质量标准,海宁市土壤中的 Pb 含量基本符合一级土壤环境质量标准。虽然相对于浙江土壤背景值而言,绍兴和台州市土壤中的 Pb 属于异常,但仍属于安全范围内(表 1)。

表 1 绍兴、海宁、台州土壤中 Pb 元素含量

Table 1 The Pb contents in soil in Shaoxing, Haining and Taizhou

地点	铅含量	平均值	单因子指数	污染类型
Sites	Pb content	Average	Index of single factor	Pollution type
绍兴市	33.0~248.0	65.0	0.13~0.99	未污染
Shaoxing City				Unpollution
海宁市	17.2~35.4	26.8	0.07~0.14	未污染
Haining City				Unpollution
台州市	41.0~153.0	69.4	0.16~0.61	未污染
Taizhou City				Unpollution

注:《国家土壤环境质量标准》(GB15618-1995)二级标准 Pb < 250 mg/kg。
 Note: Second standard Pb content is < 250 mg/kg according to National Soil Environment Quality Standard.

2.3.2 农作物安全性。共采集了 27 件具有代表性的水稻颗粒样品,其中绍兴市 14 件、海宁市 8 件、台州市 5 件,以《食品中污染物限量》(GB2762-2005)^[16]为依据对水稻的食

用安全性进行了评价,结果显示,27 件水稻颗粒样品中铅全部严重超标,其中最高为标准的 60.75 倍(表 2)。

表 2 绍兴、海宁、台州作物中 Pb 元素含量

地点 Sites	铅含量 Pb content	平均值 Average	单因子指数 Index of single factor	污染类型 Pollution types
绍兴市 Shaoxing City	0.78 ~ 12.15	3.08	3.90 ~ 60.75	严重污染 Serious pollution
海宁市 Haining City	0.95 ~ 2.07	1.25	4.75 ~ 10.35	严重污染 Serious pollution
台州市 Taizhou City	0.51 ~ 0.64	0.57	2.55 ~ 3.20	严重污染 Serious pollution

注:《食品中污染物限量》(GB2762-2005) Pb < 0.2 mg/kg。

Note: The Pb content is < 0.2 mg/kg according to Pollutants Limited Amount of Food.

表 3 作物中 Pb 的含量与土壤中 Pb 形态的关系

地点 Sites	离子交换态 Ion exchange form	碳酸盐结合态 Carbonate-bound form	弱有机结合态 Weak organic-bound form	强有机结合态 Strong organic-bound form	铁锰结合态 Fe-Mn-bound form	残渣态 Residual form	有效态 Available form	总量 Total amount
绍兴市 Shaoxing City	9.13	5.56	10.68	2.74	19.70	24.11	29.40	3.08
海宁市 Haining City	12.16	10.12	11.12	10.28	15.64	39.21	30.37	1.25
台州市 Taizhou City	13.52	13.09	23.05	15.56	10.45	80.72	33.82	0.57
作物铅相关系数 Pb correlation coefficient with crop	-0.154	-0.211	-0.015	-0.336	-0.025	0.043	-0.268	-0.252

注:表中数据为 Pb 含量的平均值。

Note: The Pb content in the table is average.

表 4 各介质中的铅同位素

Table 4 Pb isotopes during different medium

项目 Items	$(^{206}\text{Pb})/(^{207}\text{Pb})$	$(^{208}\text{Pb})/[(^{206}\text{Pb}) + (^{207}\text{Pb})]$
热电厂 A	1.151 2	1.142 8
热电厂 B	1.153 2	1.144 9
热电厂 C	1.157 5	1.140 1
燃煤	1.157 3	1.144 2
90 号汽油	1.164 0	1.131 1
93 号汽油	1.112 6	1.127 3
0 号柴油	1.146 7	1.133 4
作物(27 件)	1.152 7	1.141 2

3 结论与建议

(1) 绍兴、海宁和台州市土壤中 Pb 元素含量在垂向上具有显著的向土壤深处降低的趋势,该区各异常元素基本只存在于表层土壤中,以耕作层为主;异常埋深一般在几十厘米至 1 m 左右,是人为污染形成的。

(2) 虽然绍兴和台州市土壤中的铅相比浙江省土壤背景值而言属于异常,但土壤中的铅含量仍属于安全范围。但是绍兴市土壤铅的 P 值为 0.99,即将达到轻污染,应引起足够的重视。

(3) 所检测的 27 件作物中 Pb 含量全部严重超标,根据作物、燃煤、热电厂、汽油同位素的类比和前人的研究成果推测污染物来源于大气,人类活动是主要污染源,建议严格控制热电厂、电镀厂等企业排放气体的指标。

由表 3 可见,作物中的 Pb 除了与土壤中的残渣态铅为极弱正相关,相关系数仅为 0.043 外,与其他形态的铅均为负相关。说明作物中的 Pb 并非来自于土壤。

2.4 污染源的调查 异常区位于绍兴市人口密集、工业发达地区,通过各介质中铅同位素检测表明(表 4),热电厂和燃煤的 $(^{206}\text{Pb})/(^{207}\text{Pb})$ 和 $(^{208}\text{Pb})/[(^{206}\text{Pb}) + (^{207}\text{Pb})]$ 比值与作物中的相近,说明煤燃烧气化使 Pb 挥发至大气中,通过大气沉降被作物吸收;前人研究的资料表明,90 号汽油和 0 号柴油铅同位素的比值与作物相近^[17-18],说明车尾气排放也是作物铅污染的原因之一。结合土壤中的铅远未超标,热电厂、电镀厂排放的 Pb 是以大气固体悬浮颗粒物的形式^[19]以及前人对大气铅敏感性的研究成果^[20-24],认为水稻中的 Pb 主要来源于大气^[25]。

参考文献

- [1] 胡爱民. 旧家电拆解污染触目惊心[N]. 中国化工报,2004-03-29.
- [2] 王世纪,简中华,罗杰. 浙江省台州市路桥区土壤重金属污染特征及防治对策[J]. 地球与环境,2006,34(1):35-43.
- [3] 袁顺全,赵焯,李强. 弥河流域农用地土壤重金属含量特征及其影响因素[J]. 安徽农业科学,2008,36(10):4237-4238,4240.
- [4] 王伟玲,林芬芳,刘青付. 污染水稻土中的 Zn 与土壤基本理化性质关系的研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(12):5075-5076.
- [5] 王伟玲,刘青付,曹东杰. 污染水稻土中砷及其与土壤基本理化性质关系的研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(16):6870-6871.
- [6] 周国华,董岩翔,张建国. 浙江省农业地质环境调查评价方法技术[M]. 北京:地质出版社,2007.
- [7] 何邵麟,陈敏,刘应忠. 贵州主要城市地表松散沉积物中微量元素与土壤环境[J]. 贵州地质,2005,22(3):5-13.
- [8] 滕彦国,张庆强,肖杰. 攀枝花公园土壤中钒的地球化学形态及潜在生态风险[J]. 矿物岩石,2008(2):102-106.
- [9] 郑喜坤,鲁安怀,汪庆华. 基于矿物学方法评价浙江省土壤中 Pb 污染状况[J]. 地质科技情报,2008(3):77-82.
- [10] 吴小勇,刘军保,王世纪. 浙江省区域多目标地球化学调查[R]. 2000.
- [11] 中华人民共和国标准局. 土壤环境质量标准(GB 15618-1995)[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [12] 汪庆华,唐根年,李睿. 浙江省特色农产品立地地质背景研究[M]. 北京:地质出版社,2007.
- [13] 黄灼,李其林,刘光德,等. 重庆市菜地土壤和蔬菜中 Hg、Pb 的污染特征及相关性分析[J]. 中国环境监测,2003,19(1):42-47.
- [14] XIAN X, 邵孝侯. pH 对污染土壤中 Zn 和 Pb 的化学行为及植物有效性的关系[J]. 土壤学进展,1991,19(3):34-37.
- [15] 李秋洪,姜达炳. 无公害农产品基地环境质量评价指标体系与评价方法[J]. 农业环境与发展,1998(3):13-16.
- [16] 中华人民共和国标准局. 食品中污染物限量(GB2762-2005)[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [17] 邵逸根,路远发. 西湖茶园茶叶铅污染铅同位素示踪[J]. 物探与化探,2008,32(2):180-185.

游基地,还有一个重要的优势就是成渝经济带具有发展乡村旅游的丰富经验,这是其他省市和地区无法相比的。早在1987年,成都市就开始推行以“观花木盆景、吃农家饭菜”为主题的庭院旅游。从2003年全市实行统筹城乡发展以来,“农家乐”发展成相当大的规模。至2005年,全市星级农家乐300家,星级乡村酒店2家,旅游古镇6个,全国农业旅游示范点4个,以农业旅游为主题的国家A级旅游景区3个,乡村旅游商品购物中心3个;乡村旅游直接就业人员7.8万人,带动相关就业人员39万人,接待游客2038万人次;实现旅游接待收入7.3亿元,带动相关产业发展实现收入16.3亿元;成都已成为全国乡村旅游学习的典范。

3 打造中国最大的乡村旅游基地的构思

3.1 制定成渝乡村旅游目的地建设发展规划,合理布局乡村旅游业 编制成渝乡村旅游目的地建设发展规划的目的在于使乡村旅游产业布局合理化,为旅游产业集群提供优化建议,为实现协调、持续和健康发展提供宏观指导。要对成渝经济带不同区域的资源、区位、市场、社会、经济、政策、法规等因素进行分析,对旅行社、宾馆饭店、旅游交通、旅游商品、旅游投资以及相关的服务企业进行空间上的合理安排。根据成渝经济带乡村资源分布状况和交通网络的设置格局,采用“点—轴—网络”状的开发模式,以重庆、成都两座特大城市为区域旅游中心和一级旅游集散地,绵阳、宜宾、泸州、永川、大足等旅游经济发展较好的市县为区域旅游增长极和次级旅游集散地,通过成渝环线高速和快速轨道交通的链接,形成乡村旅游产业群。要重点培育有特色、有潜力的乡村旅游产业带,鼓励相关产业和企业向这些产业带集聚,从而逐步形成在全国有影响的乡村旅游产业群。

3.2 政府主导,市场运作,营造乡村旅游合作发展的环境 乡村旅游目的地的合作构建,要正确处理好政府引导与市场机制的关系。地区旅游合作是一个客观趋势与主观决策相结合的行为过程,这就不但需要市场内在的运行规律来驱动发展,而且更需要政府的参与和引导。政府应在以市场导向为出发点的基础上,尽可能为乡村旅游合作创造一个良好的发展环境。首先要打破乡村旅游产业的行政区划界限,从构建“成渝一体化乡村旅游目的地”这一角度出发建立大板块协作体制,设立跨省区协作机构,联合制定开发与保护乡村资源、宣传旅游特色形象、规划交通网络建设、组合旅游线路,还要有大区域性的财政投入安排,并有常规的协作机构

形式、协作内容、实施步骤、协调方式、监督保证等具体部署。要在区域政策上给予旅游企业一定的优惠,在资金方面给予乡村旅游合作发展一定的扶持,在土地使用上给予开发商一定的倾斜。成渝双方必须在总体联合与内部适度竞争之间保持良好的协调状态,以促进共同市场的形成,建立健全旅游合作与协调机制。

3.3 推进旅游产业集聚化,大力打造成渝乡村旅游精品品牌 成渝地区的旅游企业总体上来说仍然存在着散、小、弱、差的特点,地区旅游产业之间的发展极不平衡。比如成都的乡村旅游业已形成一定的规模,在全国小有名气,而重庆地区旅游发展较为落后。成渝乡村旅游目的地的构建,就是要通过旅游相关行业和企业在地域上的空间集群,使规模等级层次不同的各种旅游经济体在资金、经营、资源、经验等方面实现互补,并产生规模经济效应,从而降低交易成本,提高企业生产和服务水平。要加强旅游企业间的横向联系,构造和形成若干具有区域甚至是全国意义的可进入资本市场直接融资的旅游企业集团。充分发挥成渝经济带乡村旅游的资源优势和企业实力较为雄厚的经济优势,以“打造中国最大乡村旅游基地”为目标定位,通过各种方式、各种媒介开展旅游营销,积极宣传和推广成渝乡村旅游形象,做大做强乡村旅游品牌。

3.4 开辟各种渠道吸纳农村劳动力,真正做到社区参与和旅游扶贫 成渝作为新设立的“特区”,统筹城乡是贯穿始终的重要任务。打造乡村旅游目的地,在促进区域经济发展、提高品牌知名度的同时,更重要的是解决农村剩余劳动力的就业问题,提高农民的收入。借助乡村旅游目的地的建设,不仅要通过开办对农民吸纳力强的农家乐、农村旅馆、农业观光休闲景区、旅游交通服务、旅游特色纪念品等直接服务项目增加农民就业,还要积极引导农民参与到旅游产业集群中配套企业的建设中去。通过乡村旅游产业的集群,提高农民就地就业的能力,优化农村产业产品结构,改变农村基础设施的落后状况。通过专业培训提高社区农民参与旅游发展的热情,提高农民的市场经济意识和旅游技能服务水平。通过注重综合开发,提高旅游扶贫的效益。

参考文献

(上接第4613页)

- [18] 高志友,尹观. 铅同位素在示踪城市环境污染源研究中的应用[J]. 广东微量元素科学,2005,12(7):17-21.
- [19] 王春梅,欧阳华,王金达,等. 沈阳市多介质环境铅污染研究[J]. 中国环境科学,2003,23(4):23-27.
- [20] 罗杰,金立鑫,韩吟文,等. 四川省两名优茶产地土壤重金属元素与茶叶品质关系研究[J]. 地质科技情报,2008,27(4):101-105.
- [21] 郑永红,姚多喜,张治国. 煤矿区铅污染土壤的植物修复[J]. 安徽农业科学,2008,36(20):8798-8800.
- [22] 朱石磷,冯茜丹,党志. 大气颗粒物中重金属的污染特性及生物有效性研究进展[J]. 地球与环境,2008(1):26-32.
- [23] 梁虹,曾宪杰. 谈大气污染物伤害农作物的鉴别处理[J]. 山东师范大学学报:自然科学版,2007,17(4):119-120.
- [24] 董建军,马友华,胡宏祥. Pb^{2+} 在水稻土、黄褐土中的等温吸附特性[J]. 安徽农业科学,2007,35(29):9314-9315,9345.
- [25] 施泽明,倪师军,张成江. 成都市近地表大气尘的地球化学特征[J]. 地球与环境,2004(21):53-58.

- [1] 田喜洲. 成一渝一筑—邕旅游板块的构建[J]. 改革与战略,2004(4):54-55.
- [2] 王爱忠. 旅游业在重庆“新特区”建设中的作用[J]. 商场现代化,2008(15):238-239.