

# 大冶有色冶炼厂附近农田镉污染的现状与治理对策

陈华勇 欧阳建平 马振东

(中国地质大学地球科学学院 武汉 430074)

**摘 要** 本文通过对大冶有色冶炼厂以南农田 Cd 含量调查,发现该区农田均已遭受较为严重的 Cd 污染。该区农田水稻土 Cd 的平均含量为 51.1mg/kg,最高竟达 99.5mg/kg,污染指数  $P_i$  均  $>3$ ,属严重污染。此外,还分析了造成如此高的 Cd 污染的原因,提出了一些综合治理对策。

**关键词** Cd 污染; 水稻土; 有效态 Cd; Cd 治理

**中图分类号** X53

有色金属的冶炼,排放的大量含重金属废水进入环境,直接污染土壤。重金属在土壤环境中性质稳定,很难降解,被植物吸收后通过食物链传递和富集,最终危害人体健康。Cd 是一个典型的毒害元素,在水环境中较易迁移,并能在生物体中富集。因此,长期以来对环境中 Cd 的调查备受人们关注。位于湖北省大冶有色冶炼厂以南的罗桥镇的大片农田已经受到了较为严重的 Cd 污染。该区水稻土 Cd 含量最高可达 99.5mg/kg,平均含量为 51.1mg/kg。此外,冶炼厂的主要排污渠东港渠底泥中 Cd 的含量最高达 2630mg/kg。如此严重的 Cd 污染,造成了当地水稻的病变和减产,对人体健康造成一定危害。

## 1 地区概况与污染源调查

大冶有色冶炼厂主要有两条排水渠,东港渠和西港渠,近南北向。两条渠相隔约 2 km,渠间地形呈稻田—岗地—稻田。岗地一般是第四纪红色粘土风化形成的红壤,主要种植大麻,棉花等经济作物,也有小面积旱粮。稻田的一部分原为湖底,由于近年干旱而成为稻田,土壤为志留系紫红色砂页岩风化而成的黄棕壤,主要种植水稻和莲藕。东港渠和西港渠均源于厂区,向南注入大冶湖,其中东港渠为主要排污通道。

冶炼厂 1960 年正式投产,主要采用生精反射焙炉法炼铜。厂区排放废水虽经过综合车间处理,但是污水中的重金属含量仍然很高,水质发黑发臭<sup>[1]</sup>。

## 2 采样与分析

### 2.1 采样与野外处理

鉴于该地地形,把采样点分为 4 个区:西港渠、稻田、岗地、东港渠(见图 1)。此外,还设立了对照区,对照区选在与冶炼厂相距 30km 左右处,其自然环境社会环境与研究区类似。

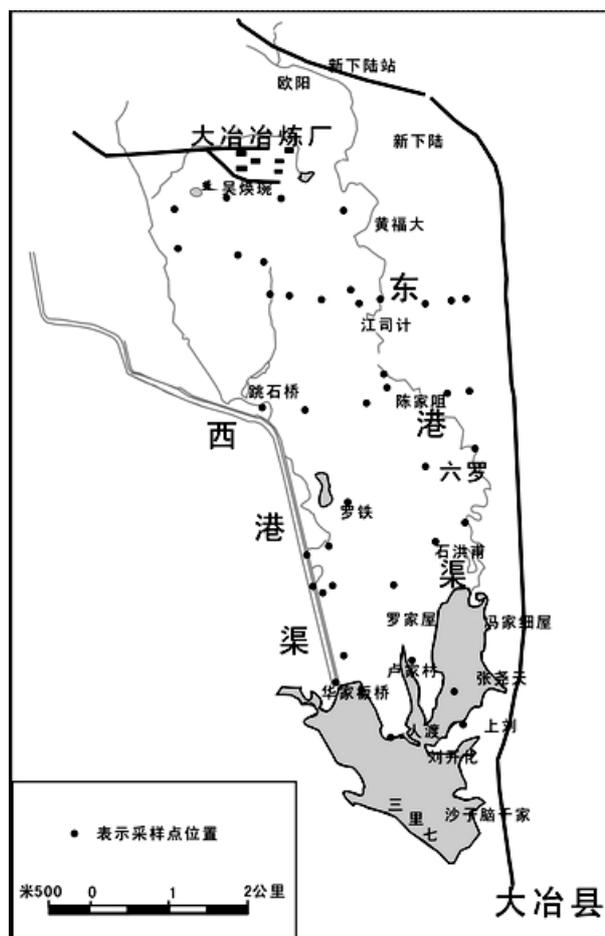


图 1 罗桥地区土壤样品分布图

Fig 1 Diagram of samples distribution for soils in Luoqiao Area

分别在两条渠之间横向确定剖面取点，点与点之间的距离控制在 500m 左右。在渠中采集底泥；在稻田上分层采集耕作层（0~20cm）和犁底层（20~40cm）的水稻土；在岗地上同样采集耕作层和犁底层的土壤。此外，对于主要的排污通道——东港渠，沿其流向采集水样。

土壤溶液 pH 值野外测定：土壤取样 5g，加水 25ml，搅拌成土壤浑浊液，用 PHS-P 型酸度计测定 pH 值。剩余土壤室温风干，磨碎至 160 目备用。同时，水样现场测定其 pH 值和 Ec 值。

2.2 实验室分析

2.2.1 土样 Cd 含量测定 用 FA1104 天平准确称取土样 0.5g，倒入 50ml 聚四氟乙烯坩埚中，加氢氟酸 10ml 及 1:1 硫酸 1ml，摇匀，放置在电热板上加热至冒白烟，取下稍冷，再加氢氟酸 5ml，1:1 硫酸 1ml，加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽，取下稍冷，加入 1:1 盐酸 8ml 及少量水，加热使盐类溶解，冷却后连沉淀移入 25ml 比色管中，用蒸馏水定容，摇匀，静置待测。在 XFX-110 原子吸收分光光度计上测定浓度。

2.2.2 土样 Cd 有效态测定 用天平准确称取土样 5g，倒入三角瓶中，加 1% 的稀盐酸 10ml，放在振荡器中摇匀约 1h，然后过滤在 100ml 的容量瓶中，再用 1% 的稀盐酸定容，摇匀，静置待测。在 XFX-110 原子吸收分光光度计上测定浓度。

分析质量控制严格按照实验室提供的控制程序和控制方法进行，以确保研究结果的可靠性。

3 分析结果

本区水稻土 pH 值多集中于 7.1~8.1，偏碱性；岗地土壤 pH 值略低，集中于 5.3~6.9，呈酸性；渠中底泥 pH 值集中于 7.2~8.6，呈碱性。东港渠中的水的 pH 值集中于 7.0~8.4，呈碱性；其电导（Ec）值 670~1530 $\mu$ S。

各区土壤 Cd 含量及样点数见表 1 和表 2。

各区耕作层（A 层）与犁底层（B 层）Cd 含量与有效态 Cd 分布见图 2 和图 3。土壤中 Cd 有效态转化率（Cd 有效/Cd 全）见图 4。

表 1 各区土壤 Cd 含量

Table 1 The Cd content of four different areas (mg/kg)

|      | 对照区   | 西港渠    | 稻田     | 岗地     | 东港渠     |
|------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 样本数  | 8     | 13     | 35     | 20     | 8       |
| 含量分布 | 0.26~ | 42.50~ | 29.00~ | 24.00~ | 174~    |
| 平均值  | 0.43  | 81.50  | 99.50  | 78.50  | 2630    |
| 标准差  | 0.304 | 58.27  | 51.10  | 44.92  | 1059.88 |
|      | 0.007 | 12.05  | 15.76  | 14.40  | 971.10  |

表 2 各区土壤 Cd 有效态含量

Table 2 The effectual Cd content of four different areas (mg/kg)

|      | 西港渠       | 稻田         | 岗地        | 东港渠      |
|------|-----------|------------|-----------|----------|
| 样本数  | 13        | 35         | 20        | 8        |
| 含量分布 | 0.11~3.72 | 0.04~15.80 | 0.04~1.46 | 67.5~730 |
| 平均值  | 1.02      | 1.29       | 0.46      | 371.61   |
| 标准差  | 1.01      | 2.63       | 0.37      | 252.40   |

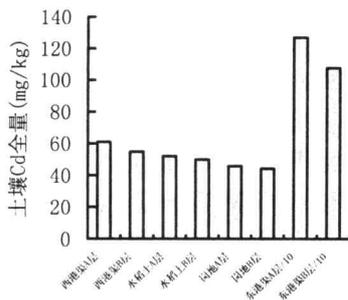


图 2 各区 A, B 层土壤 Cd 含量

Fig 2 The Cd content in A and B layers

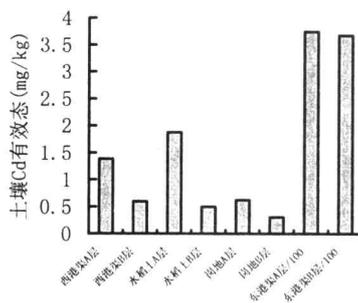


图 3 各区 A, B 层土壤 Cd 有效态含量

Fig 3 The effectual Cd content in A and B layers

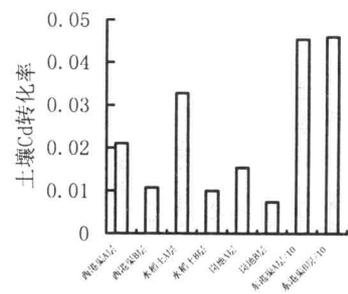


图 4 各区 A, B 层土壤 Cd 有效态转化率 (Cd 有效/Cd 全)

Fig 4 The Cd conversion rate in A and B layers

根据下述公式计算污染指数：

$$P_i = (C_i - B_i) / (C_{0i} - B_i)$$

式中：C<sub>i</sub> 为土壤污染物 I 的实测值，C<sub>0i</sub> 为土壤污染物 i 的评价标准（根据土壤环境标准值

[GB15618-1995]，对本区土壤实行土壤环境质量第三级标准，取 C<sub>0i</sub>=1.0mg/kg），B<sub>i</sub> 为土壤污染物的背景值（以全国 A 层土壤的背景值为准，即 B<sub>i</sub> = 0.079mg/kg）。以此为标准，可算得当 P<sub>i</sub>=3 时，

Ci=2.842mg/kg。而当地土壤的 Cd 含量均>2.842 mg/kg, 所以污染等级均为严重污染。

## 4 讨 论

### 4.1 镉来源分析

通过对黄石地区土壤中 Cd 背景的调查, 发现该区 6 种不同母质的 A 层土壤中, 下蜀小砂土、第三系紫砂岩发育的红壤、花岗闪长岩发育的红壤、新生代碎屑岩发育的红壤的背景值分别为 0.304、0.068、0.053、0.02。地壳中 Cd 的丰度为 5 mg/kg, 岩石圈中 Cd 的含量为 0.13 mg/kg, 土壤中 Cd 的平均含量为 0.5 mg/kg。全国 A 层土壤的背景值为 0.079 mg/kg, 湖北省 A 层土壤的背景值为 0.13mg/kg。本区 A 层土壤的背景值为 0.304mg/kg。如此低的背景值对该区土壤 Cd 富集起着微不足道的作用, 可以肯定导致该区土壤 Cd 高度富集的罪魁祸首是冶炼厂的废水排放。对冶炼厂直接排放到东港渠的污水分析显示, 污水的 Ec 值较高, (最高竟达 1530 S, 其 Cd 浓度高达 0.446mg/L, 远远高于灌溉水质标准 (<0.005mg/L) 的临界值, 说明污水中重金属离子浓度严重超标。氧化还原条件对 Cd 的沉淀起着重要作用。研究表明 Cd 在氧化和潜育环境中的酸性水中顺利迁移并在港渠水沉积物界面附近形成的碱性垒上沉淀 (碱性垒, 即港渠底部水沉积物接壤的界面附近存在的不同性质的地球化学垒。在其上覆的水系统的垂向上, 碱性均是由上往下随水的深度增大呈增值变化态势; 在其下覆的表层沉积物系统的垂向上, 水的碱性由下往上呈增值变化态势; 且两个环境因子的垂向变化具有区域性变化态势)<sup>[2]</sup>。

本区水稻土的 pH 集中于 7.1~8.1, 这种碱性环境便于 Cd 的沉淀富集。此外, 农药化肥的使用也是造成该区 Cd 污染的一个重要原因。据鲁如坤等<sup>[3]</sup>对我国几种 P 肥中 Cd 的含量分析, 中国磷铵含 Cd 7.5~156mg/kg, 中国过磷酸钙含 Cd 84~144mg/kg, 普通过磷酸钙含 Cd 9.5mg/kg, 重过磷酸钙含 Cd 24.5mg/kg, 这些 P 肥的施用, 必然将 Cd 带入土壤中。据估算罗桥镇 100km<sup>2</sup> 的农田每年因使用 P 肥而带入到环境中的 Cd 约 0.26 吨。

黄石地区的冶炼、燃煤、石油燃烧、垃圾废物的焚烧处理造成 Cd 对大气污染, 含 Cd 的粉尘随气流漂移, 扩散沉降积累于土壤中, 导致该区 Cd 的富集。根据实测推算, 每天向大气排放烟尘约 17 吨。根据尘粒重金属含量实测结果推算, 每年排放的 Cd 约 2.65 吨。

### 4.2 分布特点

从表 1 和表 2 我们可以看出 Cd 在区域分布上有一定的规律。地区 Cd 含量分布有以下特点: 东港渠>西港渠>水稻土>岗地。此规律与 pH 值规律相同。重金属是相对最难在土壤中迁移的污染物。当重金属输入土壤后, 总是停留在表层或亚表层, 很少迁入底层。一般重金属在土壤中大多数呈固体沉淀或固体结合态, 所以它可以随土体中固相的冲刷或淋洗而发生迁移<sup>[4]</sup>, 所以岗地土壤中 Cd 含量要小于农田土壤中的 Cd 含量。而港渠为污水排放通路, 故其 Cd 含量大于农田和岗地土壤中的 Cd 含量。

此外, 从图 2 和图 3 可以看出在垂向上, 耕作层 Cd 含量高于犁底层 Cd 含量, 说明 Cd 在表层易于富集。当然, 对植物来说也易于吸收, 富积, 其毒害作用也较大。从图 4 可以看出土壤有 Cd 效态转化率 (Cd 有效/Cd 全) 与其含量分布一致, 但是水稻土耕作层 Cd 有效态转化率明显偏高, 有利于植物吸收, 对作物的毒害作用较大。

### 4.3 土壤中 Cd 污染的危害

植物从土壤中吸收重金属的量和土壤中重金属的总含量有一定关系, 但土壤重金属的总含量并不是植物吸收程度的一个可靠指标。植物从土壤所吸收的重金属是土壤有效性金属。Symanides. C (1977) 关于土壤有效金属评价研究表明, 土壤组成, 性质有明显差异的污染环境中, 土壤重金属有效性是土壤性质的函数, 而不是土壤重金属含量的函数<sup>[4]</sup>。影响 Cd 形态分布的主要因素有土壤 pH 值、有机质含量、腐殖酸组成和碳酸钙含量等。本区水稻土耕作层 Cd 全量为 52.025mg/kg, 而有效态 Cd 含量为 1.878mg/kg。我们可以通过改变上述条件来减少有效态 Cd 的含量, 达到降低 Cd 毒性的目的。

我国黄棕壤重金属临界含量为 0.3 mg/kg, 红壤重金属含量为 0.56 mg/kg<sup>[5]</sup>。实验证明, 将 Cd 加入到水稻田中, 总的趋势是随着 Cd 的加入量增加, 水稻各部分的 Cd 含量增加。而当 Cd 的添加量大于 1mg/kg 时, 糙米中 Cd 的含量就急剧增加。在沈阳张士灌区, 土壤含 Cd 为 10mg/kg 时, 糙米含 Cd 量已达 3.7mg/kg, 已属“Cd 米”。从表一我们可以看出本区的水稻土 Cd 的平均浓度为 51.10 mg/kg, 如此高的含量势必严重影响水稻的品质。

调查表明, 本区土壤污染面积已超过 75%。港间区水稻植株低矮, 粒穗小, 有的大面积早熟, 严重减产。应用 ICP-MS 方法对该区水稻和头发样品中微量元素进行分析发现: 水稻籽粒中 Cd 含量为

2.39~3.72mg/kg, 远远超过糙米中 Cd 含量的允许值(根据国家的粮食卫生标准, 糙米中 Cd 含量的允许值为 0.2 mg/kg)。当地居民头发中 Cd 含量已达到 0.12-0.78mg/kg。可见 Cd 已经通过水体-土壤-粮食等农田生态系统进入人体, 并在人体内富积。据当地居民反映, 他们中许多有骨痛病。据报道, 发生骨痛病地区的土壤, 含 Cd 量多在 50mg/kg 以上<sup>[4]</sup>。另外, Cd 会损伤肾小管, 出现糖尿病, 还有 Cd 引致的血压升高, 出现心血管病, 甚至还有致癌, 致畸的报道。近几年, 当地居民多出现头痛, 发晕等不良反应, 估计为食用过多的“镉米”所到, 这有待于进一步调查。

重金属在土壤-植物系统中的迁移直接影响到植物的生理生化特征和生长发育, 从而影响作物的产量和质量。研究表明, 当 Cd 超过一定浓度后, 对叶绿素有破坏作用, 并促进抗坏血酸分解, 使游离脯氨酸积累, 抑制硝酸还原酶活性<sup>[6]</sup>。据 F.卡基里(1973)的研究, 土壤含 Cd 为 2.5mg/kg 时, 大豆的叶脉变成微红棕色。植物受 Cd 剧烈毒害时, 叶片不含任何叶绿素。另外, Cd 能减少根系对水分和养分的吸收, 也可抑制根系对氮的固定。陈灵芝等在水稻盆栽试验中发现, 土壤含 Cd 10mg/kg 时, 植物分蘖减少 11%, 生物量下降 12%; 土壤含 Cd 量为 100 mg/kg 时, 若是在苗期, 17d 后秧苗出现叶片失绿现象, 产量下降 35%, 若是在分蘖期, 则稻株分蘖受阻, 糙米产量下降 11%<sup>[4]</sup>。以上土壤含 Cd 量为全量, 由于土壤对 Cd 的固定作用, 其有效浓度大大下降。

#### 4.4 Cd 污染的综合治理

净化土壤中的 Cd 是十分困难的。资料表明, 土壤中的重金属只有很少一部分随作物地上部分的收获而被移去, 经历 20 年的耕种与收获, 也只能减少大约 0.5%~2% 的蓄积量。因此, 这些重金属一旦进入土壤, 就可能存留几千年<sup>[6]</sup>。正因为它难于从土壤中移出, 所以首要的方法是使有效态 Cd 转变为无效态 Cd, 是土壤中的 Cd 尽可能少的进入植物体和食物链, 减少对生态系统的危害。例如采取磷酸盐对 Cd 的固定, 用大量石灰对重金属的沉淀等。此外, 一些待开发的, 具有固定金属功能的阴离子肥料, 如硅酸与胡敏酸肥料的使用, 都具有转化离子态金属为难利用态的效果<sup>[4]</sup>。

鉴于本区 Cd 的高富积主要是由于大冶冶炼厂的污水排放所引起, 所以当务之急是对该厂污水处理程序加以改进, 减少含 Cd 废水, 废气的排放。对于目前已经污染的土壤, 可采取排土, 客土和深

耕翻土等措施进行土壤的表面净化; 停止或减少使用含 Cd 过高的 P 肥, 使用新型可以转化 Cd 有效态为无效态的肥料。

此外, 生物修复也是一个不错的方法, 可以在污染土壤上种植 Cd 强耐性植物。利用专性植物根系吸收一种或几种污染物特别是有毒金属, 并将其转移、贮存到植物茎叶, 然后收割茎叶, 离地处理。这种植物吸取修复的首要目标是减少土壤生物有效态金属浓度而不是土壤金属总量, 这就是所谓的“土壤生物有效态元素吸蚀概念”(BES: Bioavailable Element Stripping)<sup>[7]</sup>。如日本发现小犬蕨对重金属有很强的耐受性, 其叶片可富积 1000mg/kg 的 Cd<sup>[8]</sup>。高晋华发现苧麻是较强的吸 Cd 耐 Cd 植物。其根部吸 Cd 率 0.59%, 三季茎叶吸 Cd 合计 0.86%, 籽实仅 0.002%, 地上部分 0.86%, 分别比水稻、大豆高出 2.44 倍和 4.06 倍。林匡飞等利用苧麻对本区水稻土进行改良。试验结果显示, 土壤 Cd 含量在 100mg/kg 以下对苧麻产量和经济状况无不良影响, 当土壤 Cd 含量达到 400mg/kg 时, 原麻减产达 14.5%。研究表明, 土壤 Cd 含量与苧麻原麻产量、纤维细度呈显著的负相关和正相关。苧麻 Cd 含量在各部分的分布: 根>茎叶>籽实; 在茎叶中分布: 皮屑>麻皮>麻骨>原麻; 不同麻龄苧麻根和茎叶 Cd 含量有显著差异: 三龄麻>二龄麻>齿麻; 三季麻茎叶吸 Cd 差异较小: 头麻>三麻>二麻。苧麻韧皮部是很好的纺织原料, 稻田采用苧麻改良 5 年后, 土壤 Cd 降低率达 27.6%, 年平均降低率 5.5%, 改良效益优于种植水稻<sup>[10]</sup>。

#### 参考文献

- 1 成杰民, 郑绍建等. 近矿区农田镉污染的调查与评价. 农业大学学报, 1997, 20 (1):43~47
- 2 李健, 郑春江等. 环境背景值数据手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1988, 507~511
- 3 鲁如坤等. 我国磷矿磷肥中镉的含量及其对生态环境影响的评价. 土壤学报, 1992, 29 (2): 150~157
- 4 牟树森, 青长乐. 环境土壤学. 北京: 中国农业出版社, 1991, 95~111
- 5 夏增禄. 中国土壤环境容量. 北京: 地震出版社, 1992, 139~140
- 6 李海华, 刘建武等. 土壤-植物系统中重金属污染及作物富集研究进展. 河南农业大学学报, 2000, 34(1):30~34

(下转第 82 页)

参考文献

|   |   |
|---|---|
| <p>1 史兰波, 李云荫. 保水剂在节水农业中的应用. 生态农业研究, 1993, 1(2): 89 ~ 93</p> <p>2 蔡典雄, 王小彬等. 土壤保水剂对土壤持水性及作物出苗的影响. 土壤肥料, 1999, (1): 13 ~ 16</p> <p>3 申来水, 冯乃宽. 保水剂在农作物上的应用. 山西农业科学, 1989, 4:17</p> | <p>4 李青丰, 房丽宁等. 吸水剂对促进种子萌发作用的置疑. 干旱地区农业研究, 1996, 14 (4): 56 ~ 60</p> <p>5 梁俊. 高吸水性高分子材料在农业生产上的应用. 陕西农业科学, 1995, (5):43</p> <p>6 西北农业大学植物生理生化教研组. 植物生理学实验指导. 西安: 陕西科学技术出版社, 1986</p> <p>7 赵淑真, 赵九洲等. 连作对大豆生理化特性的影响. 大豆科学, 1995, 14 (2):113 ~ 118</p> |
|---|---|

**OPTIMAL SOIL MOISTURE REGIME FOR EFFECTIVE USE OF WATER  
ABSORBENT AND EFFECT OF ITS USE ON YIELD OF WHEAT**

Wang Ligang<sup>1,2</sup> Wu Jicheng<sup>2</sup> Wang Linjuan<sup>3</sup>

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008; 2 Institute of Soil and Fertilizer Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002; 3 Yanliang Agricultural Technique Station, XiAn 710000)

\*\*\*\*\*

(上接第 79 页)

|   |   |
|---|---|
| <p>7 骆永明. 金属污染土壤的植物修复. 土壤, 1999, (5): 261~265</p> <p>8 戴树桂. 环境化学. 北京: 高等教出版社, 1997, 217~218</p> <p>9 高晋华. 土壤重金属污染的植物修复技术. 科技情报开</p> | <p>发与经济, 1999, (6): 64~65</p> <p>10 林匡飞, 张大明等. 苕麻吸镉特性及镉土的改良试验. 农业环境保护, 1996, 15(1): 1~4</p> |
|---|---|

**STATUS QUO OF AND COUNTERMEASURES FOR CD CONTAMINATION  
OF FARML AND IN THE VICINITY OF DAYE SMELTERY**

Chen Huayong OuYang Jianping Ma Zhendong

(Geoscience Academy (Wuhan) China Geology University, Wuhan 430074)

**Abstract** Investigation of Cd contents in soils south to the Daye Smeltery revealed that farmland in that region was seriously contaminated with Cd. The Cd content of the paddy fields there was 51.5 mgCd/kg on average, with the highest reaching 99.5mgCd/kg and Pi above 3, which indicated that the paddy fields were seriously contaminated. Besides, causes of such a high contamination were investigated and on such a basis countermeasures are put forth in the paper for control of the contamination.

**Key words** Cadmium contamination, Soil, Available cadmium, Control