

湖南湘东矿区镉污染状况调查

黄登峰^{1,2}, 赵运林^{1,3*}

(1. 湖南农业大学生命科学学院, 湖南长沙 410005; 2. 湖南高尔夫旅游职业学院, 湖南常德 415900; 3. 中南林业科技大学, 湖南长沙 413000)

摘要 [目的]了解湘东矿区镉污染状况。[方法]调查湖南湘东地区2县10个乡镇3类地块的镉污染状况。[结果]湘东地区含有较高浓度的镉,其含量相对国家标准均已达到严重污染程度。煤铁矿是主要的镉污染源,且铁矿区的镉含量高于煤矿区。土壤pH和电导率是导致镉生物有效性差异的重要因素,其中,煤矿开采带来有效态镉污染的风险更大。该地区以水稻为主,容易积累镉。[结论]湘东地区土壤的镉污染可能会威胁当地食品安全,应加强重视。

关键词 重金属;煤矿;铁矿;土壤污染;镉;生物有效态

中图分类号 X833 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)21-0041-03

Investigation of Cadmium Pollution in Iron Miner Region of Eastern Hunan

HUANG Deng-feng^{1,2}, ZHAO Yun-lin^{1,3*} (1. College of Life Sciences, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410005; 2. Hunan Golf and Tourism College, Changde, Hunan 415900; 3. Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 413000)

Abstract [Objective] To understand the status quo of cadmium pollution in mining area of eastern Hunan. [Method] Situation of cadmium pollution of eastern Hunan in 2 counties 10 towns 3 block was investigated. [Result] The results showed that eastern Hunan contain higher concentrations of cadmium, the content of relative national standards had reached the severity of pollution. Coal mine and iron ore were the main sources of cadmium pollution, and the cadmium content of soil in iron ore area was higher than that in coal mine area. Soil pH and conductivity were the important factors that lead to the bioavailability of cadmium, among which the risk of cadmium pollution was more serious. Eastern Hunan was dominated by indica rice, which was easy to accumulate cadmium. [Conclusion] Cadmium pollution in eastern Hunan soil may threaten local food safety, should pay more attention.

Key words Heavy metal pollution; Coal mine; Iron mine; Soil pollution; Cadmium; Bio-available

土壤重金属污染问题主要发生在偏远矿区或山区,其隐蔽性高,受关注度较低,但其通过各种农业形式(如种植业、养殖业等)进入现代食品链中,会造成严重的安全问题。从重金属污染的发生事件、监测数据、造成影响来看,镉是我国目前土壤污染面积最大、影响最广的重金属污染源。湖南省被誉为“有色金属之乡”,已探明储量的有色金属有37种,其中锑的储量居世界首位,钨、铅、锌储量也很丰富。湖南省有色金属冶炼工业基础较好,株洲有全国规模大、技术先进的铅锌冶炼厂。但是,湖南的重金属污染情况在全国较为突出,大致形成了“一线三带”的大面积土壤污染的态势;一线指湘江流域一线,三带指“湘东、湘南、湘西”。湘东是湖南省主要的煤、铁产区,其煤炭资源总储量超过3亿t^[1]。近年来,湘东地区的镉污染事件频频发生,较为著名的有2006年湘江株洲段镉污染事件、2009年浏阳镉污染事件和2013年攸县镉大米事件^[2]。

普遍认为,采矿、选矿和冶炼是导致土壤环境重金属污染的主要途径。湘东是煤铁矿业的集中区域,该区域存在重金属污染的内外因素,其中镉污染的可能性较大,但是目前鲜见该区域镉污染情况的相关报道。笔者通过实地采样和检测,初步调查湘东地区镉污染的分布区和污染程度,并分析了该地镉污染源和分布特点。

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

于2008年9月对湘东煤铁矿区进行了实地考察并采集土样,采集地点共10个,分为3个类型:攸县黄丰桥、攸县兰村和攸县湖南坳,为煤矿采矿地;攸县合力山、茶陵县腰陂、茶陵县石陂、茶陵县潞水和茶陵元县王村,为铁矿采矿地;攸县莲塘坳和茶陵思聪乡,为下游农业用地。

取样与前处理方法:清除土壤表层枯草层杂物,用竹筒打孔器取距地面5~30 cm深土壤,每个采样地点沿曲线路线随机采集12个子样作为重复,每子样取土约1.5 kg。采集后封入聚乙烯袋,带回室内于阴凉处自然风干,将同一采集地点的重复样品混合,木槌敲碎后滤去杂物,土壤粉碎机细孔粉碎,过100目尼龙筛后装袋备用。采集后测定现场土壤的电导率、pH等。电导率采用电导率仪(DDS-307)进行测定(土:水=1:2);pH采用pH测定仪(320-s)测定(土:水=1:5)。

1.2 样品镉的总量测定

1.2.1 土壤消解。采用WX-4000微波快速消解仪对土壤样品进行消解。精确称取0.2 g土样,装入消解罐内,依次加入HNO₃、HCl、HF(体积比为5:2:1),开启消解仪,在200℃、25 atm、5 min条件下进行自动消解。

1.2.2 测定方法。镉测定采用的仪器为原子吸收分光光度仪岛津AA-6300型。

1.3 样品有效态镉的总量测定 根据 Tessier 提出的连续提取法^[3],把包含于土壤中的金属分成5种不同形态,即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣晶格态。其中,将可交换态和碳酸盐结合态计为镉的生物有效态总量。

1.4 数据统计 用Excel和DPS软件对土壤铬有效态含量进行逐步回归分析^[4]。

基金项目 湖南省教育厅科技计划项目。
作者简介 黄登峰(1980—),男,湖南攸县人,讲师,博士,从事绿地生态学研究。*通讯作者,博士,教授,博士生导师,从事生态学研究。
收稿日期 2017-05-17

2 结果与分析

2.1 各地土壤电导率和 pH 由表 1 可知,各地土壤的 pH 为 4.55~8.84,电导率为 0.25~1.53 ms/cm;不同类型土壤差异明显,同类型土壤差异不明显;煤矿区土壤电导率偏低、酸性较强,铁矿区土壤电导率较大、偏碱,农田土壤的电导率最低、偏酸。

2.2 各地土壤镉含量分布特征 由表 2 可知,整体而言,各采样点镉总量的平均值为 21.83 mg/kg,是湖南省表土背景值的 120 倍,是我国表土背景值的 241 倍,属于镉污染严重的区域。其中,农田镉总量达到 4.37 mg/kg,为湖南省表土背景值的 21.8 倍,是我国表土背景值的 45 倍,均超过国家标准。

就类型而言,铁矿区的镉总含量最高,为煤矿区的 2.02 倍,农田区的 8.16 倍;而煤矿区的镉有效态含量最高,为铁矿开采区的 1.29 倍,农田区域的 4.77 倍;对于镉的活化率,煤矿区最高,达 41.87%,铁矿区为 15.99%,农田为 35.47%。

表 2 湘东地区各地土壤镉总量及有效态含量

Table 2 Total content and available content of cadmium from different sampling soils in eastern Hunan

样地类型 Plot type	采样地点 Sampling sites	镉总量 Total cadmium content // mg/kg	镉平均总量 Average cadmium content // mg/kg	镉有效态含量 Available cadmium content // mg/kg	镉平均有效态含量 Average available cadmium content // mg/kg	镉活化率 Cadmium activation rate // %
煤矿 Coal mine	攸县黄丰桥	17.25 ± 0.86	17.65 ± 4.91	7.89 ± 0.32	7.39 ± 1.82	41.87
	攸县兰村	23.44 ± 1.17		9.17 ± 0.37		
	攸县湖南坳	12.26 ± 0.61		5.11 ± 0.20		
铁矿 Iron ore	攸县合力山	32.88 ± 1.64	35.70 ± 6.37	5.14 ± 0.21	5.71 ± 1.27	15.99
	茶陵元县王村	41.56 ± 2.18		7.10 ± 0.28		
	茶陵县石陂	31.77 ± 1.49		5.12 ± 0.17		
	茶陵县潞水	43.90 ± 2.31		7.15 ± 0.28		
	茶陵县腰陂	28.40 ± 1.52		4.06 ± 0.16		
农田 Farmland	茶陵思聪乡	4.86 ± 0.34	4.37 ± 0.57	1.22 ± 0.08	1.55 ± 0.37	35.47
	攸县莲塘坳	3.88 ± 0.29		1.88 ± 0.15		

注:湖南省表土背景值为 0.200 mg/kg^[5];我国表土背景值为 0.097 mg/kg^[6]
Note:The background value of topsoil in Hunan Province was 0.200 mg/kg. The background value of topsoil in China was 0.097 mg/kg^[6]

2.3 pH 对土壤中镉生物有效性的影响 由表 2 可知,湘东地区土壤镉总量水平差异很大,铁矿区土壤的镉总量远高于煤矿区和农田区,但煤矿区和农田区的镉活化率却远高于铁矿区,说明镉的生物有效性与镉总量不成正比关系。影响镉有效态含量的因素有很多,其中的关键因素之一是环境中的 pH,因为 pH 不仅可以影响土壤中重金属元素的溶解度及生物有效性,还可影响土壤对重金属元素的吸附、迁移。韩凤祥等^[7]研究发现,外源镉进入酸性、中性、石灰性土壤后,其形态分配有较大差异,在酸性土壤中交换态镉为 40%~50%,而中性土壤和石灰性土壤分别为 60%~80%、10%~20%。

由多元回归分析,pH 与镉有效态浓度的决定系数为-1.308,达到显著正相关;土壤中 Cd 总量的浓度对土壤中的镉有效态浓度的决定系数为 0.21,未达到显著正相关。说明湘东煤矿区属于酸性洗矿水,该区土壤主要为黏性红壤,随着 pH 的降低,土壤对 Cd 的吸附能力下降,其有效性增加,而造成 Cd 的活化率较高。因此,弱酸性是使该区土壤 Cd 活化率较高的主要原因。

2.4 电导率对土壤中镉生物有效性的影响 土壤中离子之

表 1 湘东地区各地土壤样品的基本信息

Table 1 Basic information of soil samples in eastern Hunan

样地类型 Plot type	采样地点 Sampling sites	pH	电导率 Conductivity ms/cm
煤矿 Coal mine	攸县黄丰桥	4.55 ± 0.36	0.61 ± 0.04
	攸县兰村	4.93 ± 0.34	0.79 ± 0.03
	攸县湖南坳	4.75 ± 0.25	0.68 ± 0.03
铁矿 Iron ore	攸县合力山	7.55 ± 0.36	1.47 ± 0.03
	茶陵县元王村	8.84 ± 0.44	1.40 ± 0.04
	茶陵县石陂	8.71 ± 0.72	1.53 ± 0.02
	茶陵县潞水	6.67 ± 0.49	0.47 ± 0.04
	茶陵县腰陂	6.61 ± 0.61	0.37 ± 0.03
农业用地 Farmland	茶陵县思聪乡	5.37 ± 0.24	0.27 ± 0.02
	攸县莲塘坳	5.54 ± 0.63	0.25 ± 0.02

间的相互作用也可影响镉生物有效性。美国学者将重金属的联合作用分为协同、竞争、加和、屏蔽和独立作用。复合污染对作物的影响,不仅取决于作物种类、污染元素浓度,还与作物部位及元素组合有关。如高浓度的 Ca²⁺ 与 Cd²⁺ 形成竞争作用,减少 Cd²⁺ 在土壤中的吸附,从而增加土壤溶液中 Cd²⁺ 浓度,通过这种解吸作用增加 Cd²⁺ 的生物有效性,在酸性土壤中这种解吸作用更加明显。因此,土壤中的离子种类和电导率等因素能导致镉有效态的变化^[8-9]。

该研究通过多元回归分析显示,电导率与当地镉有效态浓度的决定系数为-3.204,达显著正相关;土壤中镉总量的浓度对土壤中的镉有效态浓度的决定系数为 0.217,未达到显著正相关。这说明湘东铁矿区中铁、锰、铝等的水合氧化物、碳酸盐、磷酸盐等对外源镉的吸附固定起着主要作用,大大降低了镉的生物有效性。同时,土壤中的酸性物质,导致金属离子增加,电导率增大,镉的有效态增加。

3 讨论

3.1 湘东铁矿区不同类型地块土壤 pH 显著差异的原因 煤矿废弃物当中含有 FeS,含硫矿业废弃物露天堆置,在

酸雨和高温多湿环境中,FeS 及其他金属硫化物暴露于氧气和水中,在铁离子和铁氧化细菌的催化下发生氧化反应而产生。黄铭洪等^[10]和杨金香^[11]报道的煤矿区土壤镉活化原理和迁移规律研究,可以印证该研究的结果。

铁矿区的 Fe^{2+} 浓度较高,使得 Cd^{2+} 的交换态比例较低。与之相反,煤矿区的铁、锰、铝等的水合氧化物比例较低,虽然镉总浓度较低,但是土壤中镉生物有效性较高。影响废弃物酸化的因素包括两类。一是参与反应的理化因素和生物因素:FeS 晶体结构、氧浓度、水分压、pH、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 吸附率与全铁含量、铁氧化细菌浓度等;二是与反应有关的环境因素(如温度、碱性矿物含量、黏土表面的离子交换、颗粒大小、风化程度和渗透性等)。这说明土壤当中的 Fe 含量也是影响镉有效态含量的重要因子^[10]。

3.2 湘东铁矿地区土壤重金属镉污染的相关风险 土壤重金属污染主要通过土壤作物表现其危害性。重金属被植物吸收,在体内富集,有时能达到危害生物自身,而未达到有害水平的植物性食物,经食物链进入动物体,当其排除率较低时,重金属属于动物体内累积,最终达到损害人畜健康的水平。

国内有研究报道,我国水稻对镉有较高富集能力^[12]。而湘东铁矿区农田主要种植的粮食品种正是积累镉能力强的籼稻品种。2013 年 5 月广州市食品药品监督管理局公布了涉及湖南攸县 3 个米厂 5 个批次的大米,镉含量为 0.37 ~ 0.51 mg/kg。“镉大米”事件,为当地的食品安全敲响了警钟。

4 结论

(1)通过对湘东地区 10 个样地土壤中的镉进行测定与分析,各个样地含有较高浓度的镉,其含量相对国家标准均已达到严重污染程度。

(2)该调查发现,湘东地区的煤铁矿存在巨大的镉污染源,而且铁矿区的镉含量高于煤矿区,农田样地镉总含量则最低。

(3)从镉的有效态含量来看,煤矿区有效态含量也最高。煤矿开采附带产生的酸性废矿水,使得附近土壤镉的活化率高于铁矿区,导致下游镉污染的扩散和恶化。

(4)湘东地区以水稻为主,容易积累镉,因此,湘东地区土壤的镉污染可能会威胁当地食品安全。

参考文献

[1] 林成辉. 关于湘东铁矿现存的问题和建议:兼议涉及中小型矿山的有关政策[J]. 湖南冶金,1985,4(1):112-117.

[2] 刘春早. 湖南省主要流域土壤重金属污染及潜在风险评价[D]. 保定:河北农业大学,2011.

[3] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal Chem, 1979, 51 (7):844-851.

[4] 林文杰, 肖唐付, 敖子强, 等. 黔西北土法炼锌废弃地植被重建的限制因子[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3):631-635.

[5] 卜跃先. 湖南省生物多样性功能分区研究[D]. 长沙:湖南大学, 2006.

[6] 方玲, 陈永柳. 煤矿污水废渣对水田土壤的危害及治理研究[J]. 农业环境保护, 1995, 14(3):120-125.

[7] 韩凤祥, 胡霞堂, 秦怀英, 等. 我国某些旱地土壤中锌的形态及其有效性[J]. 土壤, 1990, 22(6):302-306.

[8] WANG C, JI J F, YANG Z F, et al. Effects of soil properties on the transfer of cadmium from soil to wheat in the Yangtze River Delta Region, China—a typical industry-agriculture transition area[J]. Biological trace element research, 2012, 148(2):264-274.

[9] 高怀友, 赵玉杰, 师荣光, 等. 非连续时空统计条件下土壤中 Cd 有效态含量与全量的相关性分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(S1):165-168.

[10] 黄铭洪, 束文圣. 环境污染与生态恢复[M]. 北京:科学出版社, 2003:81-94.

[11] 杨金香. 木本植物修复煤矿复垦区重金属迁移规律研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2008.

[12] 胡莹, 黄益宗, 段桂兰, 等. 镉对不同生态型水稻的毒性及其在水稻体内迁移转运[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(6):664-670.

(上接第 12 页)

[15] 杨红兵, 丁为民, 陈坤杰, 等. 超声技术在农业上的应用现状与前景[J]. 农机化研究, 2004(1):202-204.

[16] 郭孝武. 超声波对烤烟种子发芽及幼苗生长的影响[J]. 植物生理学通讯, 1994(5):352-353.

[17] 卢心固. 超声波对白菜种子萌发和发育的影响[J]. 安徽农学院学报, 1979(00):134-137.

[18] MIRSHEKARI B, FARAHVASH F, SIYAMI R, et al. Ultrasonic irradiation could increase germination and seedling vigor of common yarrow (*Achillea millefolium*), as a medicinal plant[J]. Life science journal, 2013, 10(5S):302-305.

[19] 郭孝武. 超声波对白术幼苗生长的影响(简报)[J]. 植物生理学通讯, 1990(3):34-35.

[20] WELLS R, 柯兴盛. 陆地棉的杂种优势:叶面积与植物光合作用的关系[J]. 江西棉花, 1989(4):42-44.

[21] 吕成. “有机物的制造——光合作用”一节教学[J]. 生物学通报, 1994(9):20-21.

[22] 李妹娟, 唐湘如, 聂俊, 等. 在盐胁迫下超声波处理对籼稻种子萌发的

影响[J]. 西南农业学报, 2014, 27(6):2440-2443.

[23] CHEN Y P, LIU Q, YUE X Z, et al. Ultrasonic vibration seeds showed improved resistance to cadmium and lead in wheat seedling[J]. Environmental science and pollution research, 2013, 20(7):4807-4816.

[24] 赵艳丽, 朱威. 浅谈超声波在农业中的应用[J]. 河南农业, 2013(3):21.

[25] 林海. 国槐种子超声波处理效应研究[J]. 北方园艺, 2011(20):51-54.

[26] 黎国喜, 严卓晟, 闫涛, 等. 超声波刺激对水稻的种子萌发及其产量和品质的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(7):108-111.

[27] 赵萌萌, 崔向军, 汪斌, 等. 超声波处理对黄豆种子萌发过程的影响[J]. 湖南农业科学, 2013(7):39-42.

[28] RAMTEKE A. Effect of ultrasonic waves on seed germination of *Lycopersicon esculentum* and *Anethum graveolens*[J]. International journal of chemical and physical sciences, 2015(4):333-336.

[29] 刘琪, 唐湘如, 潘圣刚, 等. 超声波处理种子和基肥施锌对香稻产量、糙米香气的影响[J]. 西南农业学报, 2014, 27(4):1551-1555.