

郴县东西河流域重金属污染农田的防治技术和生态利用模式

曾清如¹, 杨仁斌¹, 铁柏青¹, 周细红¹, 廖铭长², 王小成²

(1. 湖南农业大学环境科学系, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南郴县开发办, 湖南 郴县 423000)

摘 要: 调查了湖南省郴县东西河流域尾矿重金属的污染状况, 分析了土壤与水体中重金属的形态分布特征, 将污染区分为轻、中、重三个区域并在不同的污染区提出了相应的防治技术。试验结果表明, 利用农业生态工程技术来防治多金属复合污染获得了较好的治理效果和经济效益。

关键词: 尾矿砂; 重金属; 复合污染; 防治技术; 郴县

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-0267(2002)05-0428-04

Control of Pollution of Heavy Metals on Farmland by Ecological Engineering in East and West valley in Chen County

ZENG Qing-ru¹, YANG Ren-bin¹, TIE Bo-qing¹, ZHOU Xi-hong¹, LIAO Ming-chang², WANG Xiao-cheng²

(1. Department. of Environmental Sciences, Hunan Agricultural University, Changsha 410128 ; 2. Agricultural Development Bureau of Chen County, Chen County, Hunan 423000)

Abstract: In this paper, we investigated the pollution status of tail mine heavy metals in East River and West River valley in Chen County and analyzed the distribution characteristics of heavy metals in the soil and water. The polluted areas were divided into three types, which contained slight, medium and high concentrations of heavy metals, respectively. Comprehensive methods were used for controlling heavy metal contamination in different zones. Finally it has been found that the agro-ecosystem engineering techniques were satisfactory to harness multi-metal pollution.

Keywords: Mine tailing, heavy metals, compound pollution, controlling techniques, chen county

湖南省郴县东、西河位于郴县东郊, 西河上游的五盖山有色金属蕴藏量十分丰富, 矿区周围的重金属本底含量高, 加上长期以来, 西河上游有色矿的矿毒水排入西河, 造成了西河河水及流域农业土壤的严重污染, 尤其是 1985 年 8 月的特大山洪将东坡 120 万 t 尾砂坝冲垮, 造成了东河上游区的粮食、蔬菜被严重污染, 其面积共有 2 000 多公顷。本文根据湖南郴县东西河流域污染特征以及南方农业耕作制度的特点与习惯, 运用农业生态工程措施, 提出了郴县东西河流域污染区的综合防治方法, 对于有色金属矿区农田污染问题具有积极的现实意义。

1 样品的处理与测定

试验在尾矿污染区、河水灌溉污染区、高本底区

收稿日期: 2001-11-16
基金项目: 湖南省教育厅和湘南开发办共同资助
作者简介: 曾清如, 男, 硕士, 湖南农业大学环境科学系副教授, 从事环境污染修复方面的教学与科研工作。

布点取样。土壤风干后, 磨碎, 过 100 目筛, 用混酸消化。植物样品烘干后, 粉碎, 过 80 目筛, 用 HNO₃-HClO₄ 消化。Pb、Zn 和 Cd 用原子吸收分光光度计(AA-646, 日本岛津)测定, As 用 Ag-DDC 法测定, 所用试剂为分析纯或优质纯^[1]。

2 郴县东西河流域污染状况

2.1 水污染状况

在东河上游的柿竹园矿桥段, 中下游的石虎铺猴骨桥段以及西河红卫桥多次布点取样测定水中的 Pb、Zn、Cd、As 等重金属元素的含量(表 1), 结果表明, 上游河水中 Pb 为 0.21—0.53 mg·L⁻¹, 是农田灌溉水质标准(0.1 mg·L⁻¹)的 2.1—5.3 倍; 石虎铺与曹家坳两地 Pb 为 0.04—0.07 mg·L⁻¹, Zn 为 0.038—0.19 mg·L⁻¹ 符合农用灌溉水标准(2.0 mg·L⁻¹); Cd 为 2.00—7.00 μg·L⁻¹, 也有部分样品超过农田灌溉水质标准。对 As 而言, 其浓度范围为

表 1 东河河水中重金属含量

Table 1 The contents of heavy metals in water of Eastern River

采样时间	地点	Pb	Zn	Cd	As	Cu	Mn	悬浮物
		/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/μg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/mg · L ⁻¹
1991 - 10	白露塘(上游)	0. 26	0. 57	7. 0	0. 06	0. 22	0. 63	120. 60
	石虎铺(中游)	0. 04	0. 19	2. 0	0. 03	0. 059	0. 29	6. 70
1992 - 04	东坡矿(上游)	0. 53	0. 47	6. 2	0. 09	0. 023	0. 43	147. 50
	曹家坳(下游)	0. 04	0. 038	2. 3	0. 01	0. 007	0. 18	13. 33
1993 - 05	白露塘(上游)	0. 21	0. 32	6. 7	0. 07	0. 015	0. 29	132. 27
	曹家坳(下游)	0. 07	0. 058	3. 3	0. 02	0. 011	0. 26	15. 34

0. 01—0. 09 mg · L⁻¹, 满足农田灌溉水质标准(0. 1mg · L⁻¹),但选矿水中 As 高达 0. 49 mg · L⁻¹,可见,河水受到 Pb、Zn、Cd、As 等重金属污染较重,它也是造成该流域农业用地重金属污染的重要原因之一^[1]。水中尾矿砂颗粒物则是 Pb、Zn、Cd、As 等污染物的主要载体,而下游河水中悬浮物的含量远较上游为低,这可能是下游河水中重金属含量低的原因。总的来说,东河下游各项指标满足农田灌溉水要求,其上

中游水则不适合农田灌溉。

2. 2 土壤污染状况

东西河流域土壤类型为红壤、黄壤,粘土矿以高岭土为主,土壤呈酸性。尾矿覆盖与污水灌溉是污染物引入的两条主要途径。根据土壤重金属的来源,我们将东西河流域农业污染区分为尾矿污染区、废矿水污染区和本底区。各区土壤中 Pb、Zn、Cd、As 等重金属含量的测定结果如表 2。

表 2 污染土壤中的重金属含量范围(mg · kg⁻¹)

Table 2 The contents of heavy metals in polluted soils (mg · kg⁻¹)

土壤	样品数	Pb	Zn	Cd	As
本底区	13	58. 84—112. 90	116. 10—194. 80	1. 28—2. 88	64. 22—96. 90
废矿水污染区	21	147. 50—467. 60	245. 20—302. 90	2. 53—5. 68	87. 70—118. 80
尾矿污染区	27	452. 00—1 279. 0	559. 30—1 165. 00	3. 98—12. 19	200. 80—1 351. 90

结果表明,该流域非污染土壤中的重金属元素含量远高于湖南同类土壤的本底值,属高本底区,一般在金属矿自然扩散晕内都有这样的特点。本底区内的 Cd、As 含量超过了国家土壤环境质量三级标准(GB15618 - 1995)。而尾矿污染区的污染最为严重,其 Pb、Zn、Cd、As 的含量都远远超过国家土壤环境质量三级标准。废矿水污染区部分土样中的 Pb 和全部样品的 Cd、As 的含量也均超标。根据土壤重金属元素含量和超标状况,我们把本底区、废矿水污染区、尾矿污染区划分为低污染区、中污染区和高污染区。

为了解重金属在污染土壤中存在的形态,全面反映土壤污染状况,根据 Tessier 和 Chang 的分级方法,将土壤中的 Pb、Zn、Cd、As 划分为不同形态^[4]。在污染区土壤中,Pb、Zn、Cd、As 主要以残渣态存在,其中 Pb、Zn 残渣态所占比例最大,在尾矿污染区中更为明显。而 Cd 可交换态比例较高,在本底区土壤和废矿水污染土壤中达 20% 以上,远高于 Pb、Zn 的交换态的百分含量。吴燕玉等^[1]也证明张士灌区土壤中的交换态 Cd 是主要的存在形态。可见镉是有效性较高的重金属,易被作物吸收,因而也是污染治理的主要对

象。As 在土壤中主要以闭蓄态存在,可溶态并未检出,这与大多数作物中未检出 As 的结果也相一致,故 As 的有效性低,这与当地酸性红壤富含 Al、Fe 有关^[2]。

2. 3 作物污染状况

东西河流域区由丘陵地区和冲积小平原组成,水源充足,气候温和,土壤质地肥沃,其农作物以稻谷为主,经济作物有豆、棉、烟、蔗、果、菜等,非常适合农业生产,但由于重金属污染,给该区域农作物的生产造成严重危害。以水稻为例,高污染区,水稻产量均明显低于未污染地区,严重的导致成片水稻死亡、绝收,其它各种农作物也不同程度地存在品质问题。对 8 种作物的样品分析检测表明,尾矿污染区和矿毒水污染区土壤上栽培的作物 Pb、Cd 污染严重,大部分的检测样品均高于我国所规定的 Pb 1mg · kg⁻¹、Cd 0. 2mg · kg⁻¹(GBn238 - 84)的农产品卫生标准(表 3)。不同作物对 Pb、Cd 的吸收富集能力不同,玉米中 Pb、Cd 的积累较少,是抗 Pb、Cd 的作物,而糙米中 Pb、Cd 含量均严重超标。As 在大多数被调查作物中未检出,可能与 As 在土壤中有效性低有关^[2]。

表 3 作物中重金属的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 3 The contents of Pb, Zn, Cd, and As in crops($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

作物	Pb	Zn	Cd	As
糙米	2.39—3.47	23.06—32.92	0.59—2.39	未检出
玉米	0.98—3.64	43.98—45.18	0.07—0.27	未检出
大豆	1.73—2.74	53.18—151.2	0.31—0.58	未检出
茄子	0.23—1.36	44.16—83.54	0.09—3.17	0—0.38
豆角	2.55—4.67	172.0—203.50	0.31—0.74	0—0.16
辣椒	1.78—11.25	50.41—152.1	0.73—1.98	0—0.50
马铃薯	3.19—4.43	25.88—77.28	0.07—0.80	0—0.33
莴苣	9.99—22.43	87.92—142.8	1.88—5.98	未检出

3 防治技术

对于重金属污染土壤的防治技术与措施,目前有关文献中主要介绍了物理方法、化学方法、生物方法等^[3]。日本在改良镉土措施中认为去土或换土等工程措施是最彻底的改良方法,但此种方法耗资很大,对于大面积的污染采用工程措施在我国目前还不适合。对化学改良方法而言,由于它仅是改变重金属形态,条件改变,重金属可以又转换为有效态,因而对防治高浓度重金属污染则效果欠佳,而且难以协调土壤中 Pb、Zn、Cd、As 等多种重金属之间的防治效果。对于单纯的生物防治方法,存在着治理周期长,治理期间无效益等问题^[4、5]。应用农业生态工程来治理重金属污染土壤在我国已有实践,如陈涛等^[6]将此技术应用于沈阳张士灌区 Cd 污染土壤,王凯荣等^[7]建议在铀矿 Cd 污染区推广蚕—桑生产模式。我们根据区域内重金属污染的不同程度和特征,考虑到作物抗性差异,栽培制度的不同,收获部位以及利用方式的差异,采用不同综合防治措施,因地制宜,尽可能使被污染的土地得以利用。

3.1 轻污染区(高本底区)

在轻污染区(高本底区)采用化学改良方法,分别施加了石灰、钙镁磷肥和有机肥改良土壤,在改良土壤上种植了水稻、玉米、大豆、辣椒、豆角和茄子等,测定可利用部位重金属含量。结果表明,每公顷施用石灰 750—1 500 kg 或钙镁磷肥 1 500 kg 的处理均取得了较好的治理效果。以玉米为例,其在高本底区长势也良好,Cd、Pb、As 的含量均未超标(表 4),产量达到正常水平。

因此,在轻污染区,可充分利用作物的抗性差异,种植对 Pb、Cd 等重金属抗性较强的瓜果类蔬菜如茄子、蕃茄、黄瓜等,或种植粮食作物玉米、油料作物油

表 4 轻污染区化学改良后污染物在玉米中含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 4 The content of heavy metals in corns from the slightly poluted soils modified by chemical methods($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

试验区	处理方式	Cd	Pb	As
曹家坳	石灰	未检出	0.49	未检出
	磷肥	未检出	0.4	未检出
	对照	0.2	0.98	<0.4

菜、经济作物烟草,推荐种植模式为以油菜+玉米为主,也可种植瓜果类、烤烟等。

3.2 中污染区(废矿水污染区)

在中污染区(废矿水污染区),建立繁育水稻良种基地,将繁育的种子在非污染区种植,结果表明,籽实中重金属含量与当地非污染区完全一样,可以食用。此外,在中污区种植了大面积的油菜,其生长良好,产

表 5 重金属在油菜各部位中的分布($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 5 The distribution of the contents of heavy metals in different parts of rape($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

部位	Pb	Zn	Cd	As
脂肪	0.084	0.101	0.04	未检出
籽	29.00	68.90	0.97	未检出
荚	1.73	28.40	0.63	未检出
茎	5.93	19.67	0.60	未检出
根	45.06	34.70	1.24	10.32
土壤	237.52	268.36	4.91	97.61

量与品质均未见降低(表 5)。

苎麻、桑树都是抗重金属污染植物。苎麻不进入食物链,引污水灌溉,生长良好;对于桑树,根据王凯荣等^[7]在湖南安化铀矿区的试验结果,其对 Cd 污染表现了较强的耐受性,且对桑叶的产量与蚕的生长均未产生明显的影响。考虑到经济与生态效益,两者都适合于中污染区栽种。但由于耕种习惯和蚕茧销售问题,蚕桑生产并没有大规模推广应用。对中污染区的推荐种植模式为:油菜+水稻育种,或种植苎麻。

3.3 重污染区(尾矿污染区)

在重污染区(尾矿污染区),试验了土壤的化学改良方法,但治理效果差,大部分作物中重金属仍超过了国家的农产品卫生标准,而且对 Pb、Zn、Cd 等重金属和 As 之间的复合污染的治理效果难以协调。因而在此区域主要考虑种植非食用植物,包括对重金属具有抗性的经济乔木和繁育果树苗木。如我们在污染区种植了对重金属有明显抗性的杨树 66.7 hm^2 ,这种树生长快,既可富集土壤中的重金属,净化土壤,又美化环境,材质用来生产火柴,产生明显的经济效益。另种

植了 5.3 hm² 果苗,如柑桔、奈李、梨等苗木。

在尾矿砂覆盖区内的低洼区,我们将其改造成 40 多公顷鱼塘,塘四周护水泥,引水库水养鱼,切断重金属的进入途径,鱼能生长正常。

此外,根据该地区种植特点及利用方式的差异,在该区推广种植经济作物棉花等,创造了较好的经济和社会效益。

在此区的推荐模式为栽培乔木(杨树)为主,也可繁育苗木、草皮、种植棉花或开垦鱼塘。

迄今为止,对于多金属复合污染的农田治理尚未有一个良好的对策,采用农业生态工程方法,即实行水稻、玉米、油菜、棉花等作物与树木、鱼塘等生产过程的结合,形成了复合型的农业生态结构,充分利用了污染的土地和太阳能,以这种方法来防治农田的多种重金属复合污染无疑是一种良好的治理改良利用途径。

4 结论

(1) 郴县东西河流域内重金属 Pb、Zn、Cd、As 的污染较严重,Pb、Zn、Cd 在污染土壤中主要以残渣态存在,As 以闭蓄态存在为主。

(2) 化学技术在治理高浓度,大面积的多金属复合污染时有局限性,它只适合于轻污染区。

(3) 农业生态工程方法取得较好的治理效果,并获得较好的效益,特别是对这种被多金属复合污染的重污染区其治理效果更为显著。

参考文献:

[1] 曾清如,等. 铅锌矿尾矿污染区重金属的形态分布特征[J]. 湖南农学院学报,1995,**21**(2):111 – 115.

[2] 罗金发,夏增禄. 砷在三种紫色土的化学行为及其与作物效应的关系[J]. 环境科学学报,1991,**11**(3):269 – 275.

[3] 李永涛,吴启堂. 土壤污染治理方法研究[J]. 农业环境保护,1997,**16**(3):118 – 122.

[4] Ebbs S D, Lasat M M, Brady D J, et al. Phytoextraction of Cadmium and Zinc from a Contaminated Soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 1424 – 1430.

[5] Nanda – Kumar P B A V Dushenkov, H Motto, et al. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(5): 1 232 – 1 238.

[6] 陈 涛,吴燕玉,孔庆新,等. 含镉工业污水对农田污染的防治和土地利用——生态农业工程初探[A]. 见:高拯民. 土壤—植物系统污染生态研究[C],北京:中国科学技术出版社,1986. 86 – 91.

[7] 王凯荣,等. 镉污染农田生态整治与安全高效利用模式[J]. 中国环境科学,1998,**18**(2):97 – 101.

中英文摘要写作注意事项

中文摘要: 用第三人称撰写,要着重反映新内容和作者特别强调的观点,不要简单地重复题名中已有的信息,结构要严谨,表达要简明,一般不分段。内容应包括目的、方法(包括研究对象或主要材料)、结果(包括主要数据)、结论(结果的分析、研究、比较、建议等)四部分。缩略语、略称、代号,在首次出现处必须加以说明,摘要中不标注引文,对于动植物拉丁文名称必须严格注意拼写,并使用斜线加以表达。

英文摘要: 为了便于国际检索机构收录,本刊论文必须附英文摘要。英文摘要的内容应与中文一致或略详于中文,且包括文题,作者姓名(汉语拼音),全部作者的单位名称及所在城市名(编辑和英文审校一般不修改此项内容)。对于英文题名,少用冠词“the”及“study on”“research on”等中式英语表达方式,一般不能使用缩写词语,诸如: LAS, BOD 等。英文摘要中可不用 in this paper, It is reported that…, The author discusses…, This paper concerned with…等。摘要中,可以对物理量单位及一些通用词适当简化,尽量避免重复单元,采用简化措施(如 at a temperature of 250℃ to 300℃,用 at 250—300℃, at a high pressure of 15. 4MPa,用 at 15. 4MPa 等)。在时态上,多采用一般现在时和过去时;适当地用主动语态代替被动语态,主语不能省略且多采用被动式;应当用合适的短语代替子句,用合适的单词代替短语。

如果撰写英文摘要有困难,作者请附加说明。编辑部可代写,翻译费用将从稿酬中适当扣除。