

青岛地区镉的分布特征及环境效应

陈正新 李绍全 王保军 董贺平 袁红明 叶思源
(青岛海洋地质研究所)

摘要 本文以毒性元素排名第三的镉克拉克值 (0.2×10^{-6}) 和岩石中的平均含量 (0.058×10^{-6}) 值作为青岛市本地区的背景值, 以土壤、海底沉积物、水、蔬菜、海洋生物中镉的含量及有关国家允许标准值为依据, 讨论了镉在循环过程中各个环节的含量变化与环境的效应关系, 提出了各环节中镉的治理方案。研究认为, 青岛地区海区镉的高含量主要分布在胶州湾东部表层沉积物, 其中三个高含量区是: 大港出口北侧、海泊河口北侧和李村河口南侧, 含量分别为 0.558×10^{-6} 、 1.00×10^{-6} 、 0.517×10^{-6} , 系污染所致, 其它海区一般在 0.1×10^{-6} 左右, 低于克拉克值和海洋沉积物质量标准。生物中以日本鲟和红螺含量最高, 分别为 3.16×10^{-6} 和 4.51×10^{-6} 。陆区高含量则分布在变质岩区 (0.082×10^{-6}) 和与之相对应的褐土 (0.088×10^{-6}) 区。十种蔬菜含镉量均不超标。水体中除污水外, 基本不超标。整治的有效途径之一是堵住和治理污染源; 二是在高镉区利用生物和化学药剂进行土壤修复; 之三是在暂时无法整治的生物体中, 少食或不食含镉高的鱼类和贝类, 进行避让法, 以减少镉的摄入。

关键词: 镉, 青岛市, 胶州湾东部, 污染, 生物。

镉是一种毒性很强的元素, 基毒性仅次于黄曲霉素和砷, 在自然界是一种分散、含量很低的元素, 克拉克值为 0.2×10^{-6} 。虽然它的化学性质表明具有较大的离子半径和较低的能量系数, 可在水溶液中进行搬运, 但镉的迁移往往受到限制, 因其它具有较强的主极化能力, 常被所承运的介质中的胶体强烈吸附或沉淀或被生物所摄入。鉴于此, 作者根据镉的化学性和循环规律, 从研究区的岩石、土壤、海底沉积物、水、生物及蔬菜的含量变化和分布规律着手, 讨论了镉循环与环境效应及其综合整治措施的初步研究。本研究的资料取自“青岛市 1: 5 万环境地质调查和评价”课题和青岛市 1: 50 万区调报告。

一、 镉的含量变化及分布规律

1、 岩石中镉含量变化

青岛地区出露的岩体大体可分为变质岩、老岩体 (中生代以前)、中生代岩体、中生代地层及火山岩。其岩石中的镉含量作为本地的一种基本背景值。表 1 表明, 变质岩镉含量为 0.082×10^{-6} , 是本区最高值, 而火山岩含量最低, 为 0.048×10^{-6} (事实上碱长花岗岩的含量更低, 只有 0.007×10^{-6})。

表 1: 岩石的镉含量 (单位: $\times 10^{-6}$)

Tab. 1: Cd content in the rocks (unite: $\times 10^{-6}$)

中生代地层	火山岩	中生代岩体	老岩体	变质岩
0.05	0.048	0.058	0.05	0.082

2、 土壤中镉含量变化

从表 2 可以看出, 最高含量的是褐土, 其平均值为 0.088×10^{-6} , 滨海区的潮土含量最低, 平均为 0.046×10^{-6} , 土壤中的镉含量变化比较大, 潮土平均值虽然为 0.052×10^{-6} , 但它的标准偏差很大为 81.85, 变异系数为 1.34, 是研究区变化最大的一组值。

表 2: 土壤镉含量 (单位: $\times 10^{-6}$)

Tab.2: Cd content in the soils (unite: $\times 10^{-6}$)

名称	棕壤土	褐土	砂姜土	潮土	滨海潮土	平均值
平均值	0.052	0.088	0.057	0.052	0.046	0.059
标准偏差	24.37	54.15	38.47	33.68	8.65	
变异系数	0.46	0.61	0.65	0.62	0.19	

3、蔬菜中镉的含量变化

我国食品标准中规定蔬菜中镉的含量应 $\leq 0.05 \times 10^{-6}$ [2], 孟广勤等 [3] 对青岛十种蔬菜中镉的含量进行了测试, 皆低于 0.05×10^{-6} (表 3)。其中芸豆和甜椒含量最低为 0.004×10^{-6} , 最高为芹菜 0.045×10^{-6} 。

表 3: 蔬菜中镉含量 (单位: $\times 10^{-6}$) [3]

Tab.3: Cd content in the vegetable (unite: $\times 10^{-6}$)

甜椒	西红柿	黄瓜	芸豆	白菜	甘兰	芹菜	萝卜	马铃薯	油菜	平均值
.004	.018	.006	.004	.033	.011	.045	.009	.024	.032	.019

4、海洋沉积物和海洋生物中的镉含量变化

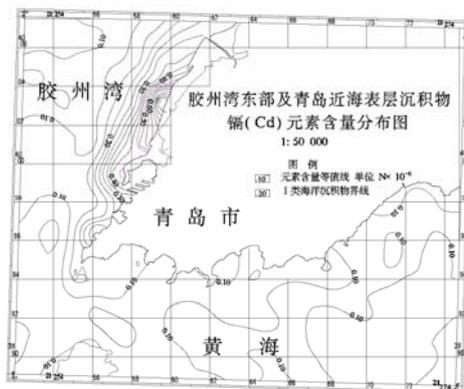


图 1 胶州湾东部和青岛前海表层沉积物中镉含量分布图

Fig.1: Distribution of Cd content of sea surface sediments in Qingdao sea and the east of Jiaozhou bay

研究认为, 青岛地区镉主要分布在胶州湾东部表层沉积物中 (图 1), 最大为 1×10^{-6} , 高含量区集中于大港出口北侧, 海泊河北侧和李村河口南侧, 含量分别为 0.558×10^{-6} , 1.00×10^{-6} , 0.517×10^{-6} 。平均值为 0.15×10^{-6} (表 4)。

表 4: 胶州湾和青岛前海镉含量 (单位: $\times 10^{-6}$)

Tab. 4: Cd content in the Jiaozhouwan bay and Qingdao sea area (unite: $\times 10^{-6}$)

GB18668-2002			胶州湾东部	前海
I	II	III		
≤ 0.5	≤ 1.5	≤ 2.0	0.15	0.09

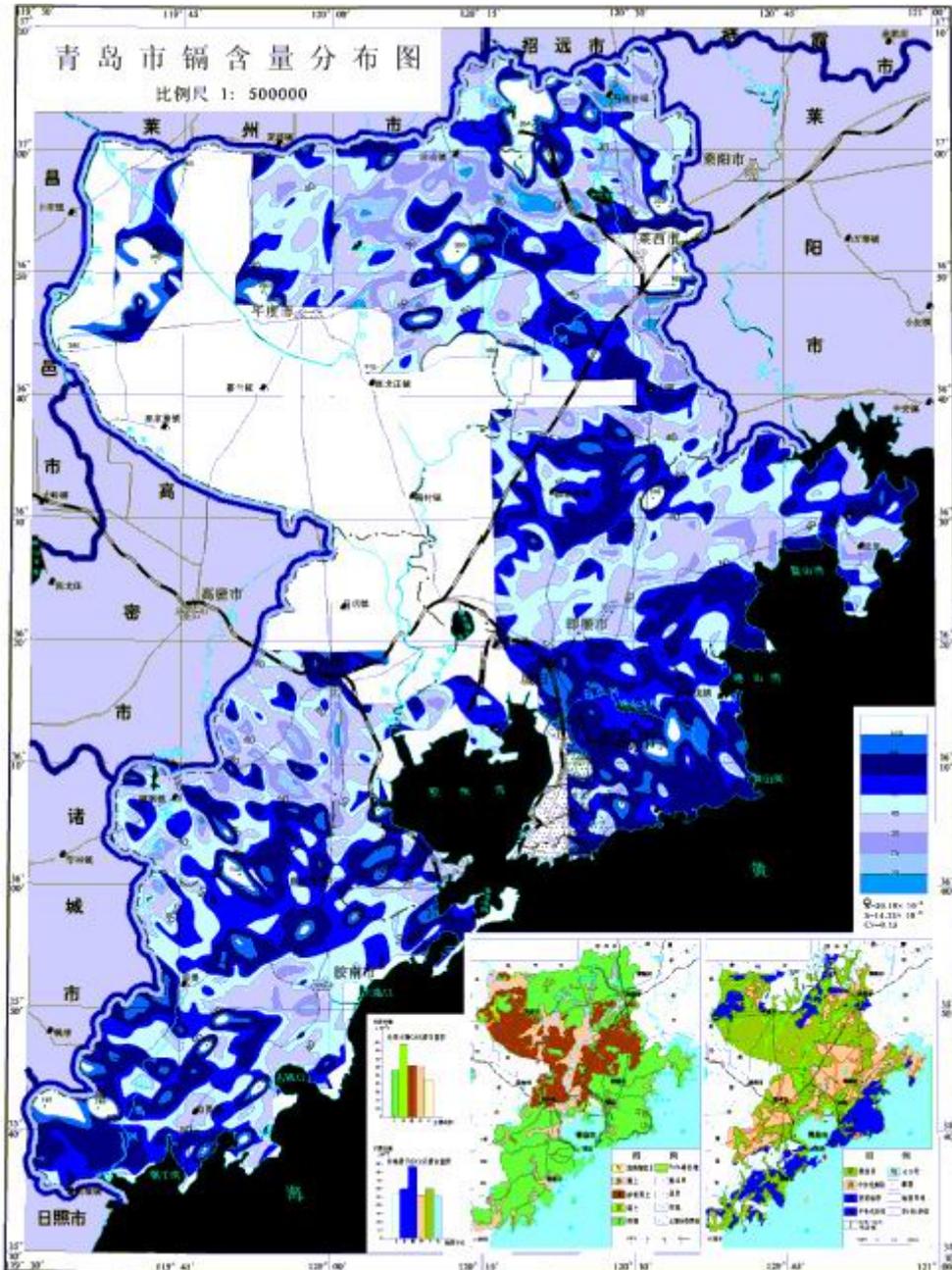


图 2 青岛市陆区镉含量分布图

Fig. 2: Distribution of Cd content of land area in Qingdao city

胶州湾中部和青岛前海含量一般在 0.1×10^{-6} 左右。而海洋沉积物质量标准 (GB18668-2002) 规定: I 类镉 $\leq 0.5 \times 10^{-6}$, II 类镉 $\leq 1.5 \times 10^{-6}$, III 类镉 $\leq 5.0 \times 10^{-6}$ 。通过对胶州湾 5 种海洋生物进行测试, 小黄鱼最低为 0.4×10^{-6} , 日本鲟为 3.16×10^{-6} , 国家食

品标准规定鱼的镉含量 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$ [2]。贝类中菲律宾蛤含量为 0.97×10^{-6} ，红螺为 4.51×10^{-6} ，而国家规定海洋贝类质量标准为 I 类 $\leq 0.2 \times 10^{-6}$ ，II 类 $\leq 2.0 \times 10^{-6}$ ，III 类 $\leq 5.0 \times 10^{-6}$ (表 5)。

表 5: 海洋生物镉含量 (单位: $\times 10^{-6}$)

Tab.5: Cd content in the creature of sea (unite: $\times 10^{-6}$)

海洋贝类质量标准			鱼类标准 [2]	小黄鱼	日本鲟	口虾蛄	哈*	红螺
I	II	III						
≤ 0.2	$\leq 2.$	≤ 5.0	≤ 1	0.4	3.16	4.3	0.97	4.51

*: 指菲律宾蛤

5、水体中镉含量特征

研究认为水体中镉含量相对比较低，表 6 表明，只有胶州湾内孔隙水含量较高为 0.023×10^{-6} ，其它皆 $\leq 0. n \times 10^{-9}$ 。

表 6: 水体中镉含量特征 (单位: $\times 10^{-9}$)

Tab.6: Cd content in the water (unite: $\times 10^{-9}$)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0.6	23	0.2	0.7	0.3	3.2	0.6	0.2	0.1	0.1	0.3	1.3	100

1、胶州湾底层水；2、胶州湾孔隙水；3、墨水河；4、白沙河；5、娄山河；6、排污沟；7、沔阳河；8、李村河；9、海泊河；10、杭州路立交桥下污水；11、胜利桥下污水；12、团岛污水处理厂排污口。13、(GB8978-1996) 标准 [5]

二、 镉的分布特征

从图 2 的地质图和土壤图可以看出，青岛东南部（胶州市东南、胶南、即墨东南部、青岛市区、崂山区和城阳区）及北部、西北部的中生代地层和中生代岩体分布区，棕壤土较发育，其镉的含量比较均一，为 0.05×10^{-6} - 0.08×10^{-6} ，只有零星的火山岩体区土壤含量较低（表 1 表 2）。褐土和所对应的变质岩地层区（位于青岛北边的平度西部与昌邑交界处和零星出露的莱西与平度交界处），镉含量为最高，褐土为 0.088×10^{-6} （表 2），变质地层为 0.082×10^{-6} （表 1）。分布于平度市南边、莱西市西南、胶州市 204 国道西北的第四系和对应的砂姜土，其镉含量基本接近，为 0.052×10^{-6} 和 0.057×10^{-6} 。而潮土和对应的第四系沉积物，只在桃源河流域和平度市东南及大沽河入海处一带有零星分布，镉含量为 0.052×10^{-6} （表 2）。滨海潮土只有在青岛市区和即墨东部的海边有所分布，镉含量为 0.046×10^{-6} 。

海区的镉主要分布在胶州湾东部（图 1）。三个高含量区分别在海泊河口北侧（平面坐标：3993247.955, 260098.8578），镉含量为 1.0×10^{-6} 。大港出口北侧（平面坐标：3988854.068, 257955.2208），镉含量为 0.558×10^{-6} 。李村河口南侧（平面坐标：3988743.373, 261961.7279），镉含量为 0.517×10^{-6} 。胶州湾中部和青岛前海含量为 0.1×10^{-6} 左右。

水体中镉含量极低，除胶州湾孔隙水的平均值为 23×10^{-9} 外，可能是与沉积物中镉的多次平衡反应时释放有关，其它水体的含量均在 $\leq 0. n \times 10^{-9}$ 。青岛地区的十类蔬菜也属低含量（表 3）。只有海洋生物镉含量较高（表 5）。

三、 环境效应

镉虽然在工业上有重要经济价值，在国民经济中占有重要席位，而正是这种原因，导致

了镉的环境污染。作为人体来讲，镉是一种仅次于黄曲霉素和砷的有害元素。人的体内本身不存在该元素，也就是说，镉不是人体内必须元素。它的存在无论多少，是一种祸害，只不过是当摄入量少时，对人体影响小一些，摄入量多时，危害严重一些罢了。镉对人体的危害表现在干扰人体对铜、钴、锌和钙等有益元素的代谢，抑制激活酶系统，从而造成对肾脏、骨骼及肺部的损害，所以，国家在对镉的环境问题上有严格要求。大气和烟尘等的工业排放都有标准（本文暂不讨论），特别对人们每天的必需品如食品、水、肉类和鱼类有严格要求^[2]（表7）。

表 7: 食品中镉的允许含量值（单位： $\times 10^{-6}$ ）^[2]

Tab. 7: Admission Cd valuable of food (unite: $\times 10^{-6}$)

大米	面粉和薯类	杂粮	蔬菜	肉和鱼	蛋	水果	饮料
≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.1	≤ 0.05	≤ 0.03	不得检出

在自然环境中，镉的循环是有规律的，从岩石的风化，镉的循环开始。岩体在风化时，结构遭受破坏，镉的流存，取决于岩石的风化程度。从图 2 可以看出，中生代地层和中生代岩体的分布区与棕壤土的分布相当吻合，镉的含量变化也基本一致。变质岩的分布与褐土的分布及它们中的镉含量变化是一致的。第四系沉积物与砂姜土及镉的含量变化也是十分吻合的，可以这样认为，母岩的类型决定了土壤的类型，而镉的含量变化与母岩和土壤密切相关。随着土壤的成熟度越高，镉的含量逐渐减少。虽然镉在传输的水介质中含量极低，但海洋沉积物中含量却很高。成土过程实际上就是元素流失或再分配的过程，所以当流失的镉最终汇集到海洋时，在介质的性质、Ph 值和 Eh 都变化了的环境下，镉发生沉淀；并长期在沉积物中积聚，再加之大气的降尘也将含镉的物质落入水体中，最终在沉积物中保存；工业的“三废”物质和其它行业（如农药、化肥和饲料等）中含镉垃圾的淋溶物也进入到海洋而沉淀。海洋沉积物中镉含量是三种途径的最终归宿地。从胶州湾的实际情况看，后者镉的输入要比前两者的贡献大。这可从胶州湾东部的三个高含量区看（图 1），同时，胶州湾东部的几个排污沟和入胶州湾的河流中镉含量皆超出国家污水排放标准值（表 6）。镉分布比较集中的三个地区皆分布在污水入海河口区；也可从表 6 中看出，排污沟和团岛污水处理厂出来的水，其镉的含量要比其它地方高，可见胶州湾沉积物中的镉富集主要是人为污染所致，褐土中的镉虽然含量高但它是一种自然属性。

镉从岩石到沉积物的运移，只是完成了自然循环的一部份，对人类健康和环境效应还是反映在生物体的循环。表 5 表明，一些吸食海底沉积物的贝类和浮游物的鱼类，其镉的含量特高。这些海洋生物摄入食物的过程，实际上就是在积累镉。虽然青岛地区十种蔬菜的镉含量都很低（表 3），皆在国家允许的质量标准值范围内，但我们每天综合性的食用这些含镉的物品时，就会摄入和积累一定量的镉（特别是食用含镉高的海洋生物），另外，空气中吸附在尘土上的镉也会通过呼吸进入人体内。同样，其它动植物也会在生长时摄入一定量的镉，并不断积累，当这些含镉的动植物被人体所摄入，就会增加人体内镉的含量。而人类排放的含镉物质又会被动植物所吸收或进入水体或在其它介质中参与循环。在这种自然→生物→人→生物→自然大循环中，每一个环节上的镉异常都有可能导致人体镉中毒。所以保护环境，选择食物，避高选低，对减少镉的摄入是大有好处的。当然，镉进入人体后，有些能被排便排掉，但一旦被吸收，就会长时间留在人的血液、肝脏和肾脏内，当积聚到一定程度时，就会危害人体健康。镉中毒者一开始是腰、手、脚等各关节疼痛，延续几年之后，身体各部位神经痛和全身骨病，使人不能行动，最后骨骼软化萎缩，自然骨折。

四、 治理措施和建议

研究中所检测出来的镉污染是一种综合性的结果，如果要进行治理，就应是研究清楚后，

分门别类，按目的，有计划，有针对性进行综合整治。下面主要从工业“三废”、土壤和生物（包括蔬菜）三方面讨论。

1、工业“三废”

镉及其化合物主要来自电镀、电池（镍镉）、镉合金、核反应堆的控制棒、颜料工业、聚氯乙烯的稳定剂、杀虫剂、电视及光电文件、太阳能收集器等产业。这些企业在生产时，废液、废气和废料含有大量的镉，他们所到之处，势必造成当地的环境污染和人畜中毒，如2004年广东省惠州市两家港资电池生产企业的177人镉污染观察对象是一起严重镉中毒事件。胶州湾东部沉积物中镉富集区皆分布在污染严重的河口和污水排放处。尽管胶州湾东部沧口水道能将大量的污染物排入黄海，但镉和它的化合物从一种介质环境进入到另一绝然不同的介质环境时能发生快速沉淀，长期的积累形成了高镉区。对这种现象，我们应该从源头进行治理。即应将这些“三废”物质集中起来，进行真正的处理，如资源再利用，分级进行化学沉淀，多次进行循环，直到达标后方能排放到自然中。对于其它行业和生活污水中镉，可以通过污水处理厂、垃圾回收等集中统一处理。这种人为的污染只有人真正认识了它的危害性后，重视了它，方能收到好的效果。

2、土壤

青岛地区含镉高的土壤—褐土，与形成土壤的母质—变质岩一样，分布范围小，其含量虽然还不到影响植物生长的程度，但也应引起人们的重视注意。一是作为人居环境的区调比例尺太小，精度不够高，工作太粗，也可能有些含镉高的地区没有发现。为此我们应在现有区调的基础上进行大比例尺，以人居环境为目的在重点地区进行详细的工作，将镉的高值区圈定，将含镉高的植物及农作物检析出来，将造成镉污染的化肥、农药、饲料查清，分门别类进行有效的治理。二是在已查明的镉高值（如褐土壤）区禁止进行农垦、放牧和养殖，可人为的进行植物栽种，如种植加拿大杨，旱柳，白榆和桑^[3]等木本植物。在水量充沛的水田区种植苕麻^[3]。让这些植物进行自身的土壤修复，可避免有毒的镉通过食物链进入到人体内。三是在镉含量较高即影响轻微的地区进行土壤的酸碱调和沉淀。夏立江等^[3]认为在土壤受镉污染的情况下，施用碱性物质（如石灰），提高土壤的PH值，使镉形成氢氧化物沉淀。施用促进还原的有机物质可使镉形成硫化物沉淀，施有磷酸盐类物质可使镉形成难溶的磷酸盐沉淀。对镉污染的地区，无论是土壤还是水体，还是生物，并不可怕，可怕的是人们不去研究它，不重视去治理。

3、生物

虽然作者用于研究含镉的生物不多，但就胶州湾内的这几种生物而言，足可以提醒人们：有选择性的食用海洋生物是必要的，保护人类赖以生存的环境，防止食物链的重金属污染是必须的。尽管国家将海洋贝类生物中镉的标准定得很高（表5），但人体能承受镉的含量是有限的。有人研究认为人体含镉在 0.4×10^{-6} 比较合适，一个70公斤重的人，体内容许镉0.03克^[2]。如果每天摄入较多的高镉海洋生物而不能及时排泄的话，日积月累镉的量就会增加，应引起重视。1955—1972年发生在日本富山县神通川流域的“痛痛病”就是典型的镉中毒症。海洋生物和海洋沉积物中镉含量高短期内没有切实可行的办法治理，只有从现在起，从源头预防和食物链上的避让（避免过多食用含镉高的底栖贝类和渔）。好好保护环境，让其自然去稀释净化。

五、 结论

1、 青岛地区镉的含量和来源有两类，一类是自然属性，它来自自然岩石本身的含量众寡及风化强弱和元素流失的程度；二类是人为污染所致，即人们在生产含镉产品时，将未经处理或处理不完全的“三废”品弃入自然界，造成污染。

2、 对不同载体的镉应采用不同的方法去治理。如自然属性的土壤、岩石可以利用生物

和化学药品使其局部富集,集中处理,或沉淀让镉不再参与循环;人为污染的要让人们从思想上重视,从污染的源头去治理。

3、暂时无法根治的应采取避让法,少食或不食含镉高的物品。让镉的循环终止在食物链的某一环节,不再进入人体。

4、在含镉较高的个别地区,一段时间不要进行农垦,放牧,养殖,可种植树木,花草,一方面可以防止镉的流失,另一方面可以回收镉,让土壤中的镉稀释到允许值范围内。

5、胶州湾内和青岛前海的镉主要是人为污染所致。

参考文献:

- [1] 刘英俊等,元素地球化学,科学出版社,1984,372—377。
- [2] 迟锡增等,微量元素与人体健康,化学工业出版社,1997,97—98。
- [3] 孟广勤等,生态环境与人体健康关系的研究,环境与发展,1998,14(4):2—7。
- [4] 中华人民共和国,海洋沉积物质量标准(GB18668—2002),2002。
- [5] 中华人民共和国,污水综合排放标准(GB8978—1996),1998。

The Distributive Characteristic & Environmental Effects of Cadmium in Qingdao

Chen zheng-xin, Li shao-quan, Wan bao-jun, Dong he-ping, Yuan hong-ming, Ye si-yuan,

(Qingdao Institute of Marine Geology)

Abstract: Taking Cadmium as the value of background in area of Qingdao, which occupies the 3rd place in the poisonous elements with the value of abundance 0.2×10^{-6} and the mean value of its content in rock 0.058×10^{-6} , and according to its content in the soil, sediments of the seafloor, water, vegetable and the marine creature as well as the national standard in China, this abstract has discussed the relation of the changes of Cd's content in each step of its circulation and environmental effects, presented the measures of treatment in each step. Through the analysis, we believe that the high-content areas mainly distributes in eastern Jiaozhouwan Bay, the most top-three of which are; the area to the north of Dagang's exit with the content of Cd 0.558×10^{-6} , the area to the north of Haibohe River's mouth with the value 1.00×10^{-6} and the area to the south of Licunhe River's mouth with the value 0.517×10^{-6} . It is the pollution leading to these high content areas while other areas of sea is around 0.1×10^{-6} , which is lower than the value of abundance and massive standard of marine sediments. In creature *Charybdis Japncia* and *Rapana Thomasiana* have the highest content with the value 3.16×10^{-6} and 4.01×10^{-6} respectively. In land the high content areas distribute in the area of metamorphic rock (0.082×10^{-6}) and the corresponding brown soil area (0.088×10^{-6}). The content of Cd in 10 kinds of vegetable are all less than the standard for eating. In waterbody all the values of Cd are under the standard except the sewage's. The effective measures of treatment are: firstly, controlling and treating the pollutants. Secondly, using biochemical preparations to recover the soil in high content areas. Thirdly, less eating or not eating the seafood of high-content creature which is not treated at present, and using the method of shunning in order to take in less amount of Cd.

Keywords: Cadmium (Cd), Qingdao city, eastern Jiaozhouwan Bay, pollution, creature.