

关于土壤—作物生态系统中镉的研究

鲁如坤 熊礼明 时正元

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

系统地介绍了国际上有关土壤—作物生态系统中镉的含量、形态、分布及其对生物危害等方面的研究成果。

一、土壤和植物中的镉

(一)土壤中的镉

土壤中镉的天然含量主要来源于母质(岩石)。地壳形成时镉含量为 0.2mg/kg ^[1],而火成岩的含镉范围为 $0.001\text{—}1.8\text{mg/kg}$,变质岩为 $0.04\text{—}0.1\text{mg/kg}$,沉积岩为 $<0.3\text{—}11\text{mg/kg}$ 。表1是主要成土母岩的Cd含量。

我国土壤镉含量在 $0.01\text{—}2\text{mg/kg}$ 之间,平均为 0.35mg/kg ^[3],主要取决于成土母质。表2是几个地区土壤的镉含量(背景值)。

某些工业发达国家农地的镉含量似乎高于我国,下面是一些国家农地的镉含量^[5]:

德国西部 $0.4\text{—}0.5\text{mg/kg}$; 挪威 $0.01\text{—}0.64\text{mg/kg}$; 丹麦 $0.03\text{—}0.9\text{mg/kg}$; 瑞典 $0.03\text{—}2.3\text{mg/kg}$; 欧共体国家 $0.01\text{—}2.5\text{mg/kg}$; 日本农地平均镉含量为 0.3mg/kg ; 加拿大为

表1 主要成土母岩的镉含量^[2]
(mg/kg)

岩石类型	含量范围	平均
火成岩		
花岗岩	0.001—0.6	0.12
流纹岩	0.05—0.48	—
安山岩	—	0.017
正长岩	0.04—0.32	0.16
玄武岩	0.006—0.6	0.22
沉积岩		
油页岩	<0.3—11	0.8
斑脱岩	<0.3—11	1.4
泥灰岩	0.4—10	2.6
石灰岩	—	0.035
变质岩		
榴灰岩	0.04—0.26	0.11
灰片麻岩	0.12—0.16	0.14

表2 我国某些地区土壤Cd含量
(mg/kg)(背景值)

地 区	含 量	资料来源
南京	0.10—2.09	唐涌六, 内部资料
湘江流域		中科院南京土壤所
红壤	0.051	
紫色土	0.08 ± 0.052	
黄壤	0.043 ± 0.033	
第四纪红壤	0.086 ± 0.045	
北京地区	0.091—0.171	环境科学 ^[4]
平均	0.131	

$0.55\text{—}1.8\text{mg/kg}$ 。

土壤中Cd主要以溶液态(存在于土壤溶液中)、吸附态(被土壤粘粒吸附)及络合态(与 Cl^- 、 NH_4^+ 、腐殖酸等络合)以及可能的矿物态(如CdS)等形态存在。

土壤中自然存在的Cd,在一般情况下,不至对人类造成危害。造成危害的土壤镉主要是人为因素引入的。据欧共体国家1975年统计^[6],进入环境的Cd共约6118吨,其中2%进入

大气；4%进入水体；94%进入土壤。

这些Cd，来自生产Cd的工业的占6%，来自使用Cd为原料的工业的占57%，其他工业来源为37%。

美国也存在类似情况。10年中进入环境的Cd为7613吨，其中13%进入大气；5.5%进入水体；81.8%进入土壤。这些Cd的来源也是主要来自使用含Cd原料的工业。

可见，进入环境的Cd绝大部分集中于土壤，虽然这些土壤并不完全都是农田。

农田土壤的外源镉，主要来源有：大气沉降、有机肥和磷肥。大气沉降的Cd受一系列因素的影响，主要是在工厂附近较重要，因为空气中的Cd飘散距离不大，一般只有几公里。大气沉降量整个欧洲为2—5g/ha，但比利时，可以高达19g/ha。磷肥中的Cd含量将在下节谈及。

(二)植物中的镉

据一些国家测定，植物中的镉，约有30—60%来自大气，40—70%来自土壤^[5]。当然这与土壤以及地区有关。大叶作物如莴苣、白菜等能从大气中吸收更多的Cd，在大气Cd污染较重的地区，大气来源所占比重要高一些。

北京地区主要作物的镉含量是^[4]：玉米为0.0025—0.0121mg/kg，平均0.0055mg/kg；水稻为0.0022—0.0070mg/kg，平均0.0046mg/kg；小麦为0.0083—0.0282mg/kg，平均0.0753mg/kg，远远低于籽实中允许量(0.1mg/kg)。

镉在植物体内的分布，一般情况下是：根>茎>叶>籽实，研究表明^[7]，植物体内镉有95%存在于根中，如黑麦草有88%的Cd存在于根中，这可能是重金属在植物体内分布的一般规律，如Pb、Cu、Zn等也是大部分存在于根中。不过烟草中Cd分布却是叶中含量高于根中，在吸烟时，由于Cd的挥发温度较低，使人吸入较多的镉。吸烟的危害是否与此有关，还不太清楚。

不同植物在同一土壤条件下，所吸收的镉量可以有巨大差异，也就是说不同作物积累Cd的能力不同，如烟草有很强的积累能力，其次是甜菜、莴苣等，而禾谷类作物、豆科作物和牧草作物等能力较弱，有人按作物种类列出如下次序。低积累作物：豆科；中等积累作物：禾本科、百合科、葫芦科和伞形科；高积累作物：十字花科、藜科和菊科。

(三)土壤性质对植物吸收镉的影响

1. 土壤镉含量。虽然土壤全镉含量和植物吸收镉量之间相关不显著，但新加入的镉量通常和植物吸镉量有很好的相关。这说明，土壤中有效镉量与植物吸收镉量有更显著的相关关系。

2. 土壤pH。是影响植物吸镉量最重要的因素，通常是pH上升，吸镉量减少，反之增加。如酸性土壤施用石灰后，可使小麦籽实中Cd含量减少50%。

土壤pH对植物吸Cd量的影响，主要是因为pH降低，使Cd的溶解度增加，pH增加，溶解度(或有效性)减少造成的。但是在溶液培养中，增减pH并不影响植物对Cd的吸收。而且，有研究表明，在溶液培养中降低pH，可以使 H^+ 与 Cd^{++} 产生竞争，反而会减少 Cd^{++} 的(影响)吸收。所以，常常发现，在土壤条件下，pH降低，植物吸收Cd的增加程度不及按溶解度推算的那样高。

3. 土壤Eh。已经证明，土壤淹水后，随着Eh降低，植物吸Cd量显著减少，特别是籽实中Cd，其原因大体有：

(1) 在还原条件下，Cd沉淀为CdS，从而降低了有效性。

(2) 在低Eh的还原性土壤中，有大量 Fe^{++} 、 Mn^{++} 等离子存在，它们与 Cd^{++} 可能有竞

争作用,使植物吸 Cd 减少。

(3) 在低Eh, 高pH时, 铁锰氧化物可能对Cd的吸附增加^[8]。

(4) 还原条件下, 根系对 Cd 的吸收减小, 而且不能向地上部分运输, 地上部分的 Cd 主要来自土壤的氧化层。

4. 土壤有机质。土壤有机质可以通过吸附或络合作用吸持Cd。有人认为吸持的Cd大部分是不可代换的^[9], 这样就降低了 Cd 的活性, 减少了植物吸收, 但也有不同意见。

5. 土壤交换量。一般说, 随着土壤交换量(CEC)增大, 植物吸Cd量减少。

(四)Cd的毒害

已经确知, Cd 对动植物生理上没有任何有益功能, 但对动物有毒害。

1. 对动物的毒害: Cd 进入动物体(包括人体)的途径, 一是通过呼吸, 二是通过食物。通过呼吸进入人体的Cd有20—30%沉积在肺中, 通过食物进入胃的 Cd 约有 6—10%被吸收, 其余随粪尿排出体外。被人体吸收的 Cd 被血液运输到肝, 并与蛋白质结合然后输送到其他组织, 特别是神经系统和肾的表层而沉淀。

由于 Cd 的排泄很慢, Cd 的毒性是积累性的慢性中毒。通常 Cd 生物半衰期(在不再继续摄入的条件下, 减少50%所需时间)从40天(血中)到 20 年(肝、肾中)以上。50 岁以上的人, 身体中 Cd 含量自然下降。

由于 Cd 在人体内主要积累在神经组织和肾表层, 所以常引起神经和肾功能异常。最初症状是尿中蛋白增加。在严重情况下, 骨质脱钙, 而导致骨骼病变。在低量时, 可能导致遗传疾病。

生活在矿区的人以及吸烟的人, 有可能从呼吸中吸入较多的 Cd。如制 Cd 工业的工人, 可能摄入达 2—10 μ g/天的 Cd。世界卫生组织规定, 烟尘中 Cd 的浓度应低于10 μ g/m³, 吸烟的人, 每天可吸入Cd0.7—3 μ g。

世界卫生组织根据肾表层最大允许量为 200 μ g/kg 计算, 规定每人每周摄入量为 400—500 μ g(根据体重不同), 饮水中最大含量为 5 μ g/L。

在食物中, 软体动物、甲壳动物以及动物内脏(肝、肾)含 Cd 较高, 可达 10ppb。

2. 对植物的毒害: 当土壤中 Cd 超过一定浓度时, 作物生长即受到影响^[10], 产量下降^[11]。在产量降低25%时, 土壤和作物食用部分的 Cd 含量见表 3。

研究表明, 在 Cd 毒害的情况下, 其对作物主要代谢过程均有显著影响, 如呼吸、光合、叶绿素含量、蒸腾作用等。

从植物生理的机理上说, Cd 和—SH 基有很强的亲和力, 因而可能影响很多酶的活性。如磷酸核酮糖激酶和 1,5—二磷酸核酮糖羧化酶都含有—SH 基, 因而高 Cd 情况下对这两种酶都有明显抑制作用, 所以对 CO₂ 的固定有重要影响。

Cd 可能还影响到植物对某些养分的吸收, 中 Cd 毒严重时, 叶片常常失绿, 这可能和抑制 Fe 的吸收有关。

表3 减产25%时的土壤含Cd量
(μ g/g)

作物	土壤	食用部分
菠菜	4	76*
大豆	5	7**
苋苳	13	20
玉米	18	2**(35*)
胡萝卜	20	19**(32*)
小麦	50	11**(33*)
番茄	160	7**(125*)
水稻	640	2**(3*)

* 叶子; ** 种子。

二、磷矿和磷肥中的镉

(一)磷矿中的镉

大部分磷矿都属于沉积类型。在史前时代,磷溶解在海水中,到了某一个时代,这些磷被沉积下来,所以这类磷矿常称为次生磷矿,另外一类的岩浆岩性质的磷矿,如苏联的Kola磷矿是岩浆形成的,这类磷矿没有和海水接触。

在沉积型磷矿形成时,磷从海水中分离出来,其他化学元素也常常同时沉淀下来。其成分和数量决定于当时海水的温度和这些元素的浓度。所以这些杂质元素的量每一个矿区都不一样,甚至同一矿区,不同地段也是不同的。

磷矿中的镉,大部分是和有机物结合的化合物。它们的形成有以下几个可能:1. 镉被微生物吸收;2. 在微生物体分解后所产生的氨基酸和卟啉(Porphyrine)与镉形成络合物;3. 在硫酸还原细菌的作用下,以镉的硫化物沉淀下来。

世界各地磷矿中镉的含量变幅很大。表4列出了某些国家主要磷矿的含镉量。其中以苏联的Kola岩浆岩形矿(0.3g/t Cd)为最低,最高是塞内加尔(84g/t Cd)。此外,北美磷矿含镉变化也很大(3—130g/t),个别矿可以高达980g/t。澳大利亚磷矿在4—109g/t。

表4 某些国家主要磷矿的镉含量(g/t)

国 家	磷 矿	变 幅	平 均
苏 联	Kola	1	0.3
	Florida	3—12	7
	N.C.	—	36
摩 洛 哥	Khouibga	1—17	12
	Joussoufia	—	4
阿尔及利亚	Algier	—	23
突 尼 斯	Gafsa	55—57	56
多 哥	Togo	38—60	53
塞 内 加 尔	Taiba	68—110	84

(二)磷肥中镉含量

磷肥中镉来自磷矿。在生产重钙、磷铵、磷酸磷肥时,首先用硫酸或硝酸处理磷矿,这时Cd形成了硝酸镉或硫酸镉,它们都是水溶性的。在用硝酸处理磷矿生产硝酸磷肥时,所有镉全部存在于溶液中,所以分离出的硝酸钙中基本不含镉;在用硫酸处理磷矿生产磷酸时,残留在酸中的Cd占磷矿中Cd总量的35—80%,其余的镉则存在于磷石膏中;在生产普通过磷酸钙时,全部磷矿中的镉残留在肥料中。

磷肥中Cd含量根据磷矿类型,加工流程不同而有很大差异,一般说,磷肥含Cd量变动在5—50mg/kg范围内,高的可以达到200mg/kg^[12]。比如,加拿大磷肥中Cd的含量在2.1—9.3mg/kg,美国为7.4—156mg/kg,澳大利亚18—91mg/kg,荷兰为9—60mg/kg,瑞典为2—30等^[13],磷肥中Cd,大部分以Cd(H₂PO₄)₂、CdHPO₄形态存在。

有些国家规定^[5],磷肥中Cd含量不得超过15mgCd/kg P₂O₅。换算到以肥料重为基础时,对于普钙来说,按20%P₂O₅计,这相当于3mg/kg,对于含48%P₂O₅的磷铵来说,这相当于7mg/kg。我国由于磷矿大部分含Cd量较低,所以磷肥的Cd含量均低于此值。

长期试验表明^[14],施入的Cd量达135—450g/ha的情况下,小麦、大麦籽实未见Cd含量增加。欧洲20个长期试验(26—138年)中,随磷肥施入的Cd量大体上和有机肥中(厩肥及秸秆)带入的Cd量相近。

尽管到目前为止还没有发现因施磷肥而造成严重Cd污染的例子,但是,也不应掉以轻心,因为,世界上有一部分磷矿含Cd量甚高,稍不注意,就可能造成问题。另外,近年来大量发展温室栽培,磷肥用量大增(比常规用量高出数倍),这就易于出现问(下转第137页)

持 Cd 无多大影响。从表 5 还可以看出,红壤添加 Zn 和 Pb 后,交换态和络合态 Cd(%) 均有所减少,而残渣态 Cd(%) 则增加。水稻土和潮土在加 Zn 后,交换态及络合态 Cd(%) 均有所增加,而残渣态 Cd(%) 则降低;加入 Pb 后,交换态及络合态 Cd(%) 均有不同程度地增加,而残渣态 Cd(%) 下降。可见,重金属对土壤 Cd 的解吸行为的影响比较复杂,其原因还待进一步探讨。

参 考 文 献

- [1] 陈怀满,土壤对 Cd 的吸附和解吸,土壤学报,25(1):65-74,1988。
- [2] 邵孝侯等,Cd 在土壤上的吸附和解吸特性研究,环境化学,10(1):76-82,1991。
- [3] S.S.Singh, Candian J. Soil sci, 59:119-130, 1979。
- [4] Y.K. Soon, J. Soil Sci, 32:85-95, 1981。
- [5] 熊毅等编著,土壤胶体(第二册),科学出版社,1985。
- [6] 熊毅等编著,土壤胶体(第三册),科学出版社,1986。
- [7] P. Willian et al, SSSAJ, 47:1109-1115, 1983。

(上接第 132 页)题,再次,随着垃圾肥用量增加,增大了 Cd 污染的可能性。所以,对于由肥料引入土壤的 Cd,仍应予以应有的重视。

参 考 文 献

- [1] Baechle, H. T., Proc. of the Fertilizer Society. No. 226. 1984.
- [2] Page, A. L. et al., Residue Review. 48: 1-44. 1973.
- [3] 中国大百科全书,环境科学卷,117页,中国大百科全书出版社,北京,1983。
- [4] 陈家梅,董克虞,北京地区主要农业土壤,粮食中镉的背景值研究,环境科学,第4期,35~39页,1984。
- [5] Phosphorus and Potassium, No. 162. p. 23. The British Surphur Corp. Ltd., London. 1989.
- [6] Phosphorus and Potassium, No. 120. 36-37. The British Surphur Corp. Ltd., London, 1982.
- [7] Jarvis, S. C. et al., Plant and Soil. 49: 333-342. 1978.
- [8] Reddy, C. N. et al., J. Environ. Qual. 6: 259-262. 1977.
- [9] Eriksson, J. E., Water, Air and Soil Pollution. 40: 359-373. 1988.
- [10] Jana, S. and A. Bhattacharjee, Water, Air and Soil Pollut. 42: 303-310. 1988.
- [11] Page, A. L. et al., in: Effect of Heavy Metal Pollution in Plants (ed. by N. W. Lepp). Vol. 1: 77-109. 1981.
- [12] Mortvedt, J. J. et al., Trans. 13th Cong. ISSS. III: 870. 1986.
- [13] Tiller K. G., Trans. 13th Cong. ISSS. I:129. 1986.
- [14] Mortvedt, J. J., J. Environ. Qual. 16: 137-142. 1987.