

土壤镉生物毒性的影响因素研究进展

夏运生, 王凯荣, 张格丽

(中国科学院长沙农业现代化研究所, 湖南 长沙 410125)

摘 要: 近年来, 随着工业三废排放和污水污泥农用的增多, 土壤镉污染问题日益严重, 而土壤中过量的镉会对作物产生毒害, 尤其是在可食部分的残留将会通过食物链危害人类的健康, 为此, 国内外专家对镉污染毒性的影响因素进行了广泛深入的研究, 本文对这些研究取得的成果和存在的问题进行了综述。

关键词: 镉; 生物毒性; 影响因素; 研究进展

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)03 – 0272 – 04

Research Advances in Influence Factors of Phytotoxicity of Cadmium in Soil

XIA Yun-sheng, WANG Kai-rong, ZHANG Ge-li

(Changsha Institute of Agricultural Modernization, the Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, P. R. China)

Abstract: During the recent years, with the increase of discharged industrial wastes (gases, liquids and solids) and application of sewage sludge in farmland, the pollution of soil by cadmium, one of most hazardous heavy metals, becomes more and more serious. The excess cadmium in soil does not only inhibit the growth of crops, but also harm human health. This paper summarizes the studies on several major influence factors of phytotoxicity of cadmium in soil.

Keywords: cadmium; phytotoxicity; influence factors; research advances

镉的环境污染问题自 20 世纪 20 年代就已伴随电解锌的生产而开始出现, 但直到 1968 年在日本的富山县神通川流域出现了“痛痛病”之后, 有关镉污染及其生物毒性问题才真正引起全世界的关注。七十多年来, 国内外科学家对土壤镉生物毒性问题进行了深入广泛的研究, 尤其是在镉生物毒性机理及其影响因素方面取得了重要进展。本文对近年来有关土壤镉生物毒性影响因素方面的研究工作进行了综述, 以期推动镉污染研究和防治的进一步发展。

1 土壤中镉的含量分布及污染源

镉是一种稀有分散元素, 未污染土壤中的镉主要来源于成土母质。土壤镉的含量范围一般为 $0.01\text{—}2\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 我国土壤的背景值为 $0.097\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 略低于日本和英国^[1]。镉一般以 CdS 和 CdCO_3 的形式存在于锌矿中, 含量介于 0.01%—0.5% 之间。土壤镉污染的主要来源是采矿、冶炼、电镀及基础化工行业的废水、废气和废渣, 施用含镉的化肥、农药以及农用污泥也是土壤镉污染的重要来源。

2 土壤镉生物毒性的影响因素

2.1 土壤性质

收稿日期: 2001 – 09 – 03

基金项目: 中国科学院重大项目 (KZ951 – B1 – 207)

作者简介: 夏运生 (1975—), 男, 中科院长沙农业现代化研究所硕士研究生, 主要研究方向为农业环境与污染生态。

通讯联系人: 王凯荣, E – mail: krwang@ms.csiam.ac.cn

大量调查结果表明, 在性质差异很大的不同类型土壤中, 植物镉含量与土壤总镉含量之间并不存在确定的相关关系, 原因是镉的生物有效性受诸多土壤因素的调控。在各种土壤因素中, OM、pH、CEC、质地、 CaCO_3 含量和电导率等六种因素的影响最为重要。根据目前的研究结果^[2], 这些因素与可提取态土壤镉和植物镉含量之间的相关性都达到了极显著水平, 尽管很多情况下相关系数的绝对值并不很大。因此, 在讨论土壤镉有效性或生物毒性时, 必须考虑上述影响因素在控制重金属吸附或解吸过程中的作用。

一般而言, 重金属在土壤溶液中的浓度是其有效性和潜在毒性的物质基础, 而该浓度水平又主要由土壤中有机和无机胶体物质表面的吸附和解吸过程所控制, 土壤性质强烈影响着重金属的吸附和解吸过程。有研究表明^[3], 尽管土壤砂粒含量与镉的 Freundlich 方程 ($\log S = \log K_f + 1/n \log C_e$) 的吸附参数 $\log K_f$ 呈负相关关系, 但土壤 pH、OM、粘粒含量、 CaCO_3 含量和 CEC 都与土壤的吸附性呈正相关。不过, 上面提到的六种因素自身也存在着密切的相互相关性, 因而很难估计他们的独立作用。也就是说, 一种土壤的镉吸附容量往往是由上述土壤因素共同作用的结果。例如, 尽管印度土壤与英国土壤相比有较高的土壤 pH, 但英国土壤由于有较高的 OM 含量、粘粒含量、 CaCO_3 含量和 CEC 而能吸附更多的镉。还有, 由于土壤 pH 和 CaCO_3 含量之间存在着很强的相关关系 ($r = 0.90^{**}$), 所以它们对镉的影响必定相当类似, 因而 CaCO_3 含量这一影响因素往往与土壤 pH 连在一起进行研究。此外, 土壤质地与大部分

其它因素相比, 尽管它与土壤和植物镉的相关性较好, 但和 CEC 一样不易发生变化。而土壤 OM 含量和 pH 不仅对镉的生物有效性影响强烈, 而且易于调控, 因而研究工作相对较多, 现分述如下。

2. 1. 1 有机质

就农业土壤而言, 有机肥是影响土壤中重金属化学行为的一类最重要的有机物质。多数研究表明^[4,5], 镉污染土壤上施入有机肥, 可显著降低镉对作物的毒害程度。形态分析显示, 土壤中水溶态和交换态镉在施用有机肥料之后的一段时间内明显减少, 而有机络合态镉明显增加^[6]。不过, 不同种类有机肥料对有效态镉含量的降低效果差异显著, 这意味着有机肥料的性质及其在土壤中的腐解速度影响镉的毒性。综合已有研究成果, 加入有机肥对镉污染土壤的改良机理主要有两个方面: 其一, 有机肥中的 -SH 和 -NH₂ 等基团以及腐殖质分解形成的腐植酸与土壤镉形成稳定的络合物和螯合物而降低镉的毒性; 其二, 有机肥料通过影响土壤其它基本性状而产生间接的作用。例如, 施用猪粪使土壤 pH 提高, 而 pH 值的升高使土壤胶体负电荷增加, H⁺ 竞争作用减弱, 因而重金属被结合得更牢固^[5]。不过也有试验发现, 在某些情况下, 施用有机物料并不能显著降低镉的生物有效性, 甚至在后期反而会增加镉的毒性。可能有两个方面的原因: 一是有机物质在土壤中矿化和分解成有机酸类物质, 特别是施用 C/N 值大的有机物料如稻草等, 分解过程中会释放出大量的有机酸类物质, 使溶液 pH 明显降低, 导致土壤中可溶性和交换性镉的比例增加^[5]。这种情况在高温多雨气候条件下容易发生。二是施用的堆肥或厩肥本身含有较高浓度的污染物, 这样的有机肥无疑将增加土壤重金属含量, 造成二次污染, 这种情况在工矿污染的农区较为普遍。

2. 1. 2 土壤 pH

国内外有关 pH 对镉吸附及毒性影响的研究甚多。比较一致的结论是, 土壤对镉的吸附随 pH 的增加而增加, Freundlich 吸附参数 $K(X = KC^{1/N})$ 与土壤 pH 之间存在着极强的正相关关系^[7,8]。由于 K 值反映了粘土矿物表面或其它表面所具有的吸附点位数即土壤吸附容量, 因而土壤 pH 极强烈地影响着土壤对镉的吸附容量(见表 1)。进一步的研究发现, pH 对土壤吸附镉的影响可分为 3 个区域, 一是 pH 低吸附区 (pH < 电荷零点); 二是中等吸附区 (电荷零点—pH6. 0); 三是强吸附或沉淀区 (pH> 6. 0)。在中等吸附区时, 镉吸附量与 pH 呈正相关; 在强吸附区, 吸附镉中生物有效态镉随 pH 升高而降低^[9]。因此, 提高土壤 pH, 可显著降低植株体内镉含量, 同时提高谷物产量和干物质量^[10-12]。大量镉土改良试验显示, 施用石灰是抑制镉污染土壤上植株吸收镉的有效措施。这是由于石灰施用后 pH 的提高增加了土壤表面可变负电荷进而增加了对镉的吸附。此外, 施用石灰可促进土壤镉向迟效或无效态转化从而使镉的毒性降低。

2. 2 金属元素

现已发现, Ca、Mg、K、Na、Mn、Zn 等金属元素均能抑制植物对镉的吸收或运输^[13]; La 能减轻镉致害大豆的生理生态效应; 铁盐也能减缓受镉污染的植物的生理变化; 而缺铁产生的分泌

表 1 土壤 pH 对镉吸附的影响					
Table 1 The influence of pH value on Cd sorption in the soil studied					
土壤	pH	Cd 添加量 /mg · kg ⁻¹	Cd 吸附量 /mg · kg ⁻¹	K 值	R ²
WT*	4. 20	125	18. 25	39 260	0. 99
WT	6. 80	125	80. 00	226 540	0. 80
WT	7. 80	125	113. 75	822 680	0. 89
WT	8. 51	125	117. 25	133 550	0. 93
CG	4. 00	125	13. 75	1 054	0. 90
CG	6. 60	125	77. 75	27 935	0. 96
CG	7. 50	125	97. 25	54 870	0. 96
CG	8. 20	125	119. 25	80 122	0. 84

* WT 表示土壤采自 Western Thessaly, CG 表示土壤采自 Central Greece。数据来源文献[8]。

物却能促进镉的吸收, 这是因为禾本科植物在缺铁时分泌的麦根酸可与根表铁氧化物胶膜吸附的镉螯合而使镉活化。不过这种活化效应只有在生长介质中镉浓度较低时才明显^[14], 这可能是由于缺铁根分泌的麦根酸的量一般较少, 当介质中镉浓度较高时, 绝大部分镉并未被铁氧化物所吸附固定, 活化的镉与之相比微乎其微, 因而活化效应不明显。此外, Zn 与 Cd 之间也有表现为协同作用的时候, 即 Zn 促进 Cd 的吸收, 这可能与土壤中镉和锌的浓度比例有关。董慕新等(1992)研究发现, 当土壤中 Zn/Cd 减小到一定程度时 (即过量的镉和低量的锌), 可导致水稻对镉的积累, 而 Zn/Cd 增大却可极显著地降低作物的含镉量^[15]。

近年来, 重金属复合污染问题备受关注, 研究发现, Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染能产生加和协同作用, 降低 Cd、Pb 毒害的临界值, 增加镉的活性和解析率^[16]。如 Cd、Pb 复合污染可使小白菜的叶绿素含量、可溶性蛋白含量和硝酸还原酶活性降低更快。而土壤对镉的吸附作用明显地因伴随元素锌、铅的存在而减弱, 使复合污染土壤中的镉大量以可交换态存在^[16]。另外, 王凯荣(1992)在对某矿区进行调查时发现, 钒和镉复合污染能明显提高酸性稻田中水稻对镉的吸收量 (未刊资料)。通过吸附和解吸试验发现, 在有钒存在的情况下, 土壤对镉的吸持量显著减少, 溶液镉浓度显著提高。反之, 在有镉的情况下, 土壤对钒的吸持性增加, 溶液钒浓度下降(见图 1)。当然, 钒与镉之间的这种相互关系是否带有普遍性, 以及它们的作用机理还有待于进一步的研究。

2. 3 肥料形态

不少研究者发现, 肥料形态对土壤镉的生物毒性存在影响。如钙镁磷肥比其它形态的磷肥, 硝酸钙比碳酸氢铵及其它形态氮肥均具有较强地降低菜心镉含量的作用。进一步分析发现, 使菜心镉含量较低的化肥处理通常具有较高的溶液 pH 值、较低的水溶态和交换态镉, 这与化肥的酸碱性或生理酸碱性基本一致。此外, 在淹水条件下, K₂SO₄ 可降低作物对镉的吸收, 而 KCl 反而促进了植株对镉的吸收, 原因是 Cl⁻ 能增加土壤镉的有效性, 而 SO₄²⁻ 转化后与 Cd²⁺ 能形成 CdS 沉淀而降低了土壤镉的有效性^[17]。由此可见, 硝酸钙、碳酸氢铵、钙镁磷肥和硫酸钾比其它形态的氮磷钾肥更适合施用于镉污染土壤。

2. 4 土壤磷含量

近年来, 由于磷肥的大量使用, 特别是一些含镉磷肥的使用, 使植物对磷的吸收和镉的积累问题备受关注。据联合国粮农组织统计, 植物和土壤镉含量与磷肥的施用量呈极显著正相关, 且较高的植物和土壤镉含量常常与富磷土壤相关^[12]。但也有例外, 如马拉维 (Malawi) 土壤就具有高磷低镉的特性。有关施磷肥对土壤镉生物有效性影响的研究出现了许多相互矛盾的结果, 有施磷肥降低植株镉含量的报道^[18], 也有促进或者不影响的结果^[19]。这是因为 P 与 Cd 之间的关系受环境 pH 的影

响较大^[20]。据杨志敏等的研究, 在介质 pH6.0 时, P 水平的提高可降低小麦和玉米体内镉的含量, 表现出磷与镉的拮抗作用; 而在介质 pH5.0 时, 植株含镉量随供磷量的提高而呈上升趋势, 其原因可能是, 在水培条件下, 增施磷酸盐降低了溶液 pH, 使介质 H⁺ 浓度增加, 进而增大了溶液中 Cd²⁺ 活度的缘故。

2.5 植物品种

为了生态栽培及抗性育种上的需要, 有关植物对镉耐性差

图 1 土壤中 V 和 Cd 的相互影响 (美国 Cecil 土壤。王凯荣, 1998, 未刊数据)

Figure 1 Interactions of vanadium and cadmium in Cecil soil of USA (Kairong Wang, 1998. Unpublished data)

异及积累能力的研究颇受重视。综合各种试验结果, 可以得出一个比较明确的结论, 那就是不同植物对镉毒害的耐性具有明显的种内和种间差异。具体而言, 黄瓜、大豆、紫背萍^[13]等对镉的生理耐性较弱; 而小黑麦、凤眼莲^[13]、油菜、花生、甘蔗、棉花^[21]、向日葵^[22]对镉的生理耐性却较强。遏蓝菜可积累 1 000 mg · kg⁻¹ Cd (干重) 而不中毒 (Brown et al, 1995)。水稻属于生理耐镉性比较强的作物, 镉污染一般不会导致显著减产, 但镉很容易在水稻籽实中累积, 显著降低稻米的卫生品质和食用价值, 其中杂交水稻比常规水稻更为突出。在土壤镉含量相同的情况下 (0.2 mg · kg⁻¹), 小麦可食部分镉积累量可高达 0.536 mg · kg⁻¹, 而豇豆却只有 0.070 mg · kg⁻¹^[10]。由此可见, 在利用生物措施治理镉污染时, 耐镉和富镉基因型作物的筛选相当重要。如果我们能在植物中找到耐镉 (Cd - resistance) 和富镉 (Cd - accumulator) 基因, 并把其克隆到具有特定经济功能的栽培作物中去加以利用, 我们就可以对镉污染土壤进行更为有效的生态整治及安全而高效益的利用。

2.6 其它因素

2.6.1 醋酸根离子

Khan 等 (1998) 的研究表明, 酸性土壤添加醋酸镉与添加氯化镉相比, 土壤微生物生物量下降幅度更大。这可能是由于醋酸根比盐酸根具有更强的降低土壤吸附镉的能力, 从而使镉的生物有效性和毒性增加^[23]。

2.6.2 沸石

沸石是一种具有三维框架结构的带高负电荷的水合硅铝矿物, 国外主要用作家畜的饲料添加剂或用于花卉栽培。近年来, 沸石开始作为一种土壤改良剂大量使用。研究表明^[8], 沸石的添加, 不仅可以增加土壤的 CEC, 还可以增加土壤镉的 Freundlich 吸附参数 K 值, 从而增加土壤的吸附容量, 降低镉的解吸量, 进而降低土壤镉的生物毒性。

2.6.3 土壤氧化还原条件

淹水可以显著地降低水稻糙米中的含镉量, 落干则有相反的结果, 这已是不争的事实。不过, 在水稻不同生育期进行落干处理, 对稻米镉含量的影响程度有很大的差异, 表现为分蘖期 < 拔节期 < 乳熟期^[1]。郑绍建等 (1995) 分析发现, 土壤淹水后交换态镉所占比例明显下降, 有机结合态镉含量增加, 这可能是淹水使镉毒性降低的原因之一。

2.6.4 平衡时间

根据已有研究成果, 活性镉进入土壤之后其生物有效性会随时间的推移而逐渐减弱, 这与污染调查时发现新进入土壤系统的工业污染物往往毒性更大的现象吻合。其原因可能是活性镉进入土壤后会在众多的钝化机制 (吸附、固定、转化等) 的共同作用下逐渐向无效态转化, 最终达到一相对稳定的平衡状态。然而, 许多加镉培养和模拟镉污染试验完全忽视了化学态镉进入土壤后的形态变化及平衡时间对镉的生物有效性的影响, 加镉后平衡时间的随意性很大, 有培养 1 周的^[24]、也有平衡 1 个月 (宋菲等, 1996) 或 2 个月^[25]的情况, 毫无疑问, 这些试验之间的可比性值得商榷; 此外, 一些环境污染评价研究也仅仅基于土壤全镉含量, 没有注意污染物进入土壤的时间长短及其形态变化, 使环境镉污染评价成果的科学性和应用价值大打折扣。

3 结语

鉴于土壤 - 植物系统的高度复杂性, 以及污染土壤环境强烈的地域特性, 目前还很难对影响土壤镉生物毒性的众多因素及其作用机制作出清晰而系统的评判, 复合污染问题也有待深入探讨, 特别是镉和钒的复合污染问题还基本没有引起关注。不过, 在镉污染土壤改良方面形成了某些比较一致的认识, 如施用石灰提高土壤 pH, 保持农田淹水降低 Eh 值, 以及选用耐镉植物均可降低土壤镉的生物毒性; 施用沸石增加土壤的 CEC 和对镉的吸附容量也能降低土壤镉的生物毒性; 而有机肥的改良作用仍受到质疑。在环境镉污染评价方面, 尤其是利用加镉

模拟试验来评价环境镉污染的生态学和生物学效应方面，由于忽视了活性镉进入土壤后的形态转化及毒性改变过程而使许多工作不具有可比性，其科学性也大打折扣。规范试验研究的方法，加强镉在土壤环境中的转化过程、毒性机理及其生态环境效应的基础性研究工作应是今后镉污染研究领域的重点之一。

参考文献：

[1] 许嘉林, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 60 – 61, 193 – 195.

[2] Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries. FAO Soils Bulletin, 1992, 65: 15 – 16.

[3] Hooda P S and B J Alloway. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84: 121 – 134.

[4] 华 璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 有机肥对镉、锌污染土壤的改良效应[J]. 农业环境保护, 1998, 17(2): 55 – 59.

[5] 张亚丽, 沈其荣, 姜 洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 212 – 218.

[6] Shuman L M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1998, 29(19&20): 2 939 – 2 952.

[7] Pardo M T and Guadalix M E. Cadmium sorption by two acid soils as affected by clearing and cultivation[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1995, 26: 289 – 302.

[8] Tsadilas C D, Dimoyiannis D and Samaras V. Effect of zeolite application and soil pH on cadmium sorption in soils[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1997, 28(17&18): 1 591 – 1 602.

[9] 廖 敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在水土系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81 – 86.

[10] Iretskaya S N and Chien S H. Comparison of cadmium uptake by five different food grain crops grown on three soils of varying pH[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1999, 30(3&4): 441 – 448.

[11] Sparrow L A and Salardini A A. Effects of residues of lime and phosphorus fertilizer on cadmium uptake and yield of potatoes and carrots[J].

J Plant Nutr, 1997, 20(10): 1 333 – 1 349.

[12] 周 卫, 汪 洪, 李春花, 等. 添加碳酸钙对土壤中镉形态转化与玉米叶片镉组分的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 219 – 225.

[13] 张金彪, 黄维南. 镉对植物的生理生态效应的研究进展[J]. 生态学报, 2000, 20(3): 514 – 523.

[14] 刘文菊, 张西科, 张福锁. 根表铁氧化物和缺铁根分泌物对水稻吸收镉的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(4): 463 – 469.

[15] 宋 菲, 郭玉文, 刘孝义, 等. 土壤中重金属镉锌铅复合污染的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16(4): 431 – 435.

[16] 吴燕玉, 余国营, 王 新, 等. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染对水稻的影响[J]. 农业环境保护, 1998, 17(2): 49 – 54.

[17] 衣纯真, 傅桂平, 等. 不同钾肥对水稻吸收和运移的影响[J]. 中国农业大学学报, 1996, 1(3): 65 – 70.

[18] Karblane H. The effect of organic, lime and phosphorus fertilizers on Pb, Cd and Hg content in plants[J]. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Ecology*, 1996, 6(1): 52 – 56.

[19] Villarroel D E, Change A C and Amrhein C. Cadmium and zinc phytoavailability of a field – stabilized sludge – treated soil[J]. *Soil Sci*, 1993, 155(3): 197 – 205.

[20] 杨志敏, 郑绍健, 胡霭堂. 不同磷水平和介质 pH 对玉米和小麦镉积累的影响[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(1): 46 – 50.

[21] 王凯荣, 龚惠群, 王久荣. 栽培植物的耐镉性与镉污染土壤的农业利用[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 196 – 199.

[22] László Simon. Cadmium accumulation and distribution in sunflower plant[J]. *J Plant Nutr*, 1998, 21(2): 341 – 352.

[23] Khan K S, Xie Zhengmiao and Huang Changyong. Effect of acetate on cadmium toxicity to microbial biomass in red soil[J]. *Journal of Zhengjiang Agricultural University*, 1998, 24(1): 89 – 92.

[24] 吴启堂, 陈 卢, 王广寿. 水稻不同品种对 Cd 吸收累积的差异和机理研究[J]. 生态学报, 1999, 19(1): 104 – 107.

[25] 陈朝明, 龚惠群, 王凯荣, 等. 桑 – 蚕系统中镉的吸收、累积和迁移[J]. 生态学报, 1999, 19(5): 664 – 669.