

Research Advances on the Distribution, Migration and Transformation of Cadmium in the Environment

Zhen Guo^{1,2,3*}, Yike Wang^{1,2,3}

¹Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co. Ltd./Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, the Ministry of Natural and Resources, Xi'an Shaanxi

³Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi
Email: 675334047@qq.com

Received: May 21st, 2019; accepted: June 5th, 2019; published: June 12th, 2019

Abstract

In view of the wide distribution of cadmium pollution in soil and the imperfection of agricultural control measures, this paper summarizes the distribution, migration and transformation of cadmium in the environment and the control measures, including the spatial distribution of cadmium in soil, the morphological transformation and influencing factors of cadmium, the migration and transformation of cadmium in soil and the control measures of cadmium pollution. According to the distribution characteristics of cadmium in the horizontal and vertical directions, the physical, chemical, biological and agricultural migration pathways were summarized, and the measures to prevent and control heavy metal pollution were summarized. It is proposed that the excessive accumulation of cadmium pollution will affect the health of humans and animals through the food chain. The future research focuses on strengthening the dynamic monitoring of cadmium, and breeding resistant varieties through genetic engineering means for biological control.

Keywords

Cadmium, Soil, Distribution, Control, Migration and Transformation

镉在环境中的分布、迁移及转化研究进展

郭 振^{1,2,3*}, 汪怡珂^{1,2,3}

¹陕西省土地工程建设集团有限责任公司/陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

*第一作者。

³陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安
Email: 675334047@qq.com

收稿日期: 2019年5月21日; 录用日期: 2019年6月5日; 发布日期: 2019年6月12日

摘要

针对镉污染在土壤中分布广泛、农业防治措施不完善等现状, 对镉在环境中的分布、迁移转化和防治措施进行综述, 包括土壤中镉的空间分布、镉的形态转化和影响因素、土壤中镉的迁移转化及镉污染控制措施等。根据镉在水平方向和垂直方向的分布特征, 主要进行了物理、化学、生物和农业的迁移途径概述, 相应地综述了重金属污染防治的措施, 提出了镉的污染积累过量会通过食物链影响人畜健康, 未来的研究重点是加强镉的动态监测, 通过基因工程手段选育耐性品种来进行生物防治。

关键词

镉, 土壤, 分布, 防治, 迁移转化

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镉是一种柔软、银白色的稀有金属, 是人体非必需元素, 它是一种危险的环境污染物, 不仅会导致作物的减产和品质的下降, 而且对动物和人有很强的毒害作用[1]。镉在自然界中常以化合物状态存在, 当环境受到镉污染后, 镉可在生物体内富集, 通过食物链进入人体引起慢性中毒。日本的“水俣病”和“骨痛病”事件, 都是因为消费者长期食用这些受 Hg 和 Cd 重金属污染的食品所引起的。

近年来, 重金属在土壤中的存在状态和迁移转化规律及其与作物吸收和富集重金属的关系已成为许多学者关注的热点问题, 并且人们已逐渐认识到, 仅仅通过分析外源重金属进入土壤的总量, 并不能准确评估重金属对农作物安全性造成的风险[2] [3]。这是因为受复杂的土壤环境效应影响, 外源重金属进入土壤后将发生一系列如阴离子沉淀、土壤有机质络合、黏土矿物吸附、微生物富集等物理化学及生物学作用, 进而转变成可被作物吸收和不能被作物吸收的各种形态[4] [5]。

重金属在环境中的可利用性和毒性与它们的总量没有很好的相关性, 而是取决于它们在环境中的存在形态[6]。土壤中有效态的镉才能产生影响, 镉迁移到土壤中以后, 通过溶解、凝聚、沉淀、螯合、吸附等物理化学反应, 依次形成不同的结构形态, 目前在保障人们生活不受污染的前提下, 以一种高效经济的修复技术治理土壤镉污染已成为当今环境生态学的热点问题。因此, 本文在指出当前镉污染修复技术的不足上提出农业工程的修复概念, 为实现土地的可持续利用提供依据。

2. 土壤中镉的空间分布

2.1. 土壤中镉的水平分布及影响因素

Cd 在土壤水平方向上的分布受污染源的影响较大, 离污染源近的土壤 Cd 含量相对较高。以铅锌矿

开采区的棕色石灰土来说, 该区域土壤中 Cd 含量范围在 1.61~162.40 mg/kg 之间, 波动范围大, 对当地造成了严重的土壤 Cd 污染, 原因在于, 该处存在独立的 Cd 矿藏, 污染源强度极强。在开采冶炼过程中产生的废气、废水、废渣都会严重影响当地的土壤环境。靠近污染源 Cd 的含量相对较高, 而远离污染源, Cd 的含量便大幅度削减, 该污染区域土壤 Cd 受污染源源强的影响, 基本呈现辐射分布特征。

2.2. 不同质地土壤中镉的垂直分布

在 0~15 cm 耕层中, 全 Cd 含量以砂壤上最低, 中壤最高, 重壤上与中壤上相近; 不同质地上壤中有效 Cd 与全 Cd 含量变化规律相似。有关四川省成都平原德阳市境内的水稻土剖面研究表明[7], 在 15~30 cm 上层中, 全 Cd 含量高低依次为: 重壤 > 砂壤 > 中壤, 而有效 Cd 含量则为中壤 > 砂壤 > 重壤; 在 30~45 cm 上层中, 全 Cd 含量高低依次为: 重壤 > 中壤 > 砂壤, 而有效 Cd 含量则为中壤 > 砂壤 > 重壤。

土壤剖面全 Cd 和有效态 Cd 含量均表现为随上层深度的增加而逐渐降低的特征[8], 其中质地偏轻的砂壤上 15~30 cm 和 30~45 cm 全 Cd 含量较 0~15 cm 分别降低 12.26% 和 53.77%, 有效态 Cd 含量分别降低 21.7% 和 60.00%; 质地适中的中壤上 15~30 cm 和 30~45 cm 全 Cd 含量较 0~15 cm 分别降低 50.33% 和 56.95%, 有效态 Cd 含量分别降低 36.36% 和 65.55%; 质地偏重的重壤上 15~30 cm 和 30~45 cm 全 Cd 含量较 0~15 cm 分别降低 28.77% 和 49.32%, 有效态 Cd 含量分别降低 51.63% 和 65.85%。0~15 cm 上层 Cd 向下迁移以砂壤最强, 重壤次之, 而中壤最差; 不同质地上壤镉向下迁移能力的差异主要表现在 15~30 cm 上层, 而 30~45 cm 的差异较小。

3. 土壤中镉的形态转化和影响因素

3.1. 镉的形态转化

镉在环境中不能降解, 只能发生转化、迁移等, 重金属在土壤中的迁移、转化及表现出的生物毒性与其形态有着密切的关系。重金属在土壤环境中的生物毒性及生物可给性与其在环境介质中的物理、化学形态有很大关系。重金属镉元素进入土壤环境后, 可与土壤中的某些物质发生氧化还原、吸附解吸、络合溶解、沉淀等反应, 导致重金属元素形态、迁移等的变化[9]。

进入土壤中的镉按存在形态可分为: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣晶格态。其中, 可交换态镉是对环境变化敏感, 容易发生迁移转化, 可被植物吸收从而对植物产生污染的主要形态[10]。而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物态被称为生物潜在可利用态。当处在酸性介质以及氧化还原电位下降时可以释放出来。残渣晶格态重金属元素稳定, 对重金属在土壤中的迁移、转化的作用力弱, 因此被称为生物不可利用态[11]。同时, 土壤中各种形态镉的含量分布受很多因素的影响。

3.2. 影响镉形态转化的因素

3.2.1. 土壤 pH 的影响

一般情况下, 酸性土壤中镉的有效性高, 在中性和碱性土壤, 镉可呈镉络离子, 也可沉淀为氢氧化物等, 溶解度降低, 有效性差。随着土壤 pH 的升高, 镉在土壤固相上的吸附量和吸收能力增强, 从而降低镉的活性。进入土壤中的镉主要以残留态为主, 很少量以可溶态存在于土壤溶液中, 后者数量虽少, 产生的生物毒害却很强[12]。

3.2.2. 根际效应

在根际土壤中, 植物根系通过改变根际 pH 的改变和分泌有机酸可以促进根际土中硅酸盐、碳酸盐、

硫化物、氧化物态镉的溶解[13], 由此可引起以不同形态存在的镉的释放, 并与各种根系有机分泌物发生络合或者螯合作用, 进而改变根际土中镉的存在形式。

3.2.3. 赤泥使用量

赤泥是制铝工业生产氧化铝后产生的一种化学性质稳定、无毒的固体废渣。目前, 国内已有利用赤泥修复土壤重金属污染的相关研究报道。有研究表明, 赤泥的施用能影响镉的形态变化, 增加赤泥施用量则土壤中镉交换态的含量逐渐减少, 但碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、残渣态镉含量逐渐增加, 有机物结合态镉含量的影响不明显。

3.2.4. 伴随阴离子 Cl^- 和 SO_4^{2-}

Cl^- 和 SO_4^{2-} 促进植物对 Cd 的吸收, 阴离子对 Cd 在土壤 - 植物系统中迁移转化有重要的影响。研究证实, Cl^- 在溶液中能形成相对稳定的复合物 CdCl^+ 和 CdCl_2^0 , 简单的化学稳定计算表明, 当土壤溶液中 Cl^- 浓度达到 10 mmol/L 时, 这种复合物的形成就很明显[14], 这样就使 Cd 趋向于由固态向土壤溶液迁移, 从而提高了 Cd 的溶解性。McLaughlin 等[15]进行的水培和盆栽实验均表明, Na_2SO_4 的加入虽然显著降低了营养液或土壤溶液中自由 Cd^{2+} 的质量分数, 但植物对 Cd 的吸收和积累并没有受到明显影响。而我们对 K_2SO_4 , KCl 和 KNO_3 三种钾肥进行的比较研究结果却显示, KCl 和 K_2SO_4 的加入均明显提高了两个小麦品种对 Cd 的吸收, 且随着 KCl 和 K_2SO_4 质量分数的升高, 小麦幼苗茎中 Cd 质量分数也随着升高。相对的, 根中 Cd 质量分数随 KCl 和 K_2SO_4 的变化不如茎中强烈, K_2SO_4 处理的小麦根中 Cd 质量分数变化不大甚至略有降低。这表明 Cl^- 和 SO_4^{2-} 有可能影响 Cd 从植物根部向茎部的转运。

4. 土壤中镉的迁移转化

镉的迁移转化是指在自然环境中空间位置的移动和存在形态的转化, 以及由此所引起的富集与分散过程。重金属在环境中的迁移转化受物理、化学、生物等因素的影响和控制。

镉在土壤中移动性相对较小, 主要积累在 0~20 cm 的耕作层土壤中, 很少迁移至 40 cm 以下, 所以土壤或植物一旦遭受重金属污染, 就会不断积累, 不易治理恢复[16]。土壤 - 植物系统对重金属镉的吸收、累积受土壤水分、质地、pH、有机质、共存元素等因素影响, 尤其是土壤 pH、有机质和水分状况。在重金属污染土壤上, 施用不同肥料品种会使这些影响因素发生一定的变化, 从而影响镉形态的变化及植物对镉的吸收、积累。重金属在土壤中的存在形态十分复杂, 受土壤组分及其在土壤中的化学行为影响, 各形态之间处于一个动态平衡中, 随环境条件的变化而互相转化[17]。

4.1. 物理迁移

土壤溶液中重金属离子和络合离子可以随水迁移至地面水体。而更多的是重金属可以通过多种途径被包含于矿物颗粒内或被吸附于土壤胶体表面上, 随土表径流或以尘土飞扬的形式而被机械搬运。

4.2. 物理化学迁移

土壤环境中的重金属污染物与土壤无机胶体结合, 发生非专性吸附或专性吸附; 或被土壤有机胶体络合或螯合; 或者由有机胶体表面吸附; 另外, 重金属化合物的溶解和沉淀作用, 是土壤环境中重金属元素化学迁移的重要形式, 它主要受土壤 pH、Eh 和土壤中存在的其它物质(如富里酸、胡敏酸)的影响。

4.3. 生物迁移

土壤环境中重金属的生物迁移, 主要是指植物通过根系从土壤中吸收某些化学形态的重金属, 并在植物体内积累起来。另外, 土壤微生物的吸收以及土壤动物啃食重金属含量较高的表土, 也是重金属发

生生物迁移的一种途径[18]。

4.4. 镉在农田生态系统中的迁移转化过程

镉在农田生态系统中的迁移转化过程主要有水-植物生态系统、水-土壤生态系统、土壤-植物生态系统等。其中,以土壤-植物生态系统中的迁移最为明显。外源镉进入土壤后首先被土壤所吸附,进而可转变为其他形态。镉易被土壤吸附,一般吸附率在80%~95% [19]。

镉的沉淀主要通过碳酸盐的形式、水溶解出土壤中的镉随酸碱度、氧化还原电位值(Eh)而发生变化:pH值降低,Eh值升高,镉的溶出率增大;当pH值为4时,镉的溶出率超过50%,pH值为7.5时,镉几乎不溶出或很难溶出[20]。通常土壤对镉的吸附能力越强,镉的迁移活性就越弱。一部分被吸附的镉也可以从土壤表面解吸下来溶解到土壤溶液中。土壤溶液中的镉含量升高将增加镉迁移进入食物链的风险,同时还可通过地表径流或沿土壤剖面向下迁移而污染水体。土壤中的黏土矿物、有机质、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,而且各组分之间存在复杂的相互影响,使不同类型的土壤表现出不同的吸附能力。

农作物对土壤镉的吸收问题,一些研究发现:不同农作物品种对各种镉的富集量也各有不同,一般认为镉在蔬菜中的含量大于瓜果,而叶菜类蔬菜对镉的富集量最大[21]。农作物根系对镉的吸收有主动吸收和被动吸收2种机制,其中被动吸收又包括阳离子交换和扩散2个过程。阳离子交换是镉在农作物根表面与生长介质之间的一个可逆的迁移过程,一部分被吸收的镉可以从根表皮的细胞壁上解吸下来,另一部分则结合成不可逆的大分子,镉在根表面吸附的时间越长,结合成不可逆的大分子的比例就越高。

5. 镉污染控制措施

目前土壤重金属镉污染土壤的治理途径主要体现在以下3个方面:1)降低土壤中镉浓度;2)降低镉在土壤中的迁移性;3)清除土壤中镉[22]。镉污染土壤的修复措施很多,从原理上可以分为物理修复、化学修复、生物修复和农艺修复四大类。

物理修复(经典和传统方法)包括客土、换土、翻土及去表土法,电化学法,淋洗法,热处理法[23]。化学修复是通过对土壤中的重金属镉进行吸附、溶解、沉淀、氧化还原、络合螯合等来降低土壤中重金属镉迁移性或生物有效性的方法。常用的重金属污染土壤化学修复技术主要包括固化法、稳定化法、淋洗法、改良法。生物修复是利用生物技术治理污染土壤的一种新方法。利用生物削减、净化土壤中的重金属镉或降低重金属镉毒性[24]。目前专一通过农艺措施进行重金属镉修复的研究比较少,通常采用的农艺修复措施有以下两种:1)改变耕作制度,对于某些中轻度污染土壤,可通过改变水分,调节Eh以减少污染的危害。2)选种抗污染农作物品种[25]。

6. 结论与展望

综上所述,由于自然或人类活动的影响,已经造成镉在部分地区土壤中的过量积累,从而影响农产品的产量和质量甚至通过食物链危害人畜健康。因为土壤镉污染来源趋于多样化、综合性,土壤镉污染过程比较复杂及存在状态多样且变化方式比较多。本文主要综述了土壤镉迁移转化的物理、化学和生物三种迁移途径和影响因素,针对性地对物理、化学和生物修复技术进行提及,但是在农业生态系统中的防治为本文主要观点,目前,人们已发现不少镉的超富集植物,而在实际应用中,人们还应考虑各个品种的特性,从而达到更好的修复效果。

镉在农业环境中迁移转化特性,镉在生态系统中的化学行为、形态转化及其迁移过程是极其复杂的,涉及到地质、土壤、环境、生物等诸多学科领域。迄今,这方面的研究虽取得了不少成果,但还有许多

尚未解决的问题: 1) 因为镉毒性强, 而且易迁移。因此, 应加强对土壤中镉的动态监测与风险评价的研究; 2) 在今后的研究中, 土壤中重金属镉的未知形态和分子化学形态分析应加强研究; 3) 利用不同类型农作物对土壤镉吸收与转运的遗传学差异, 通过基因工程手段选育出对镉耐性强、低吸收和低转运的作物品种, 以减少镉从土壤向食物链的迁移, 保障人类食品安全。

参考文献

- [1] 闭向阳, 马振东. 某冶炼厂附近农田镉污染调查与对策[J]. 地质科技情报, 2003, 22(2): 87-90.
- [2] 张自杰. 排水工程(下册) [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996.
- [3] 张建新, 王洪臣. 北京市高碑店污水处理厂污泥膨胀的研究及控制对策[J]. 给水排水, 2003, 29(7): 8-12.
- [4] 张雨山, 王静, 蒋立东, 等. 海水盐度对二沉池污泥沉降性能的影响[J]. 中国给水排水, 2000, 16(2): 18-19.
- [5] 宋姬晨, 王淑莹, 杨雄, 等. 缺/好氧条件下亚硝酸盐的存在对污泥沉降性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2014(4): 1361-1368.
- [6] Tack, F.M.G. and Verloo, M.G. (1995) Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review. *International Journal of Analytical Chemistry*, **59**, 225-238.
<https://doi.org/10.1080/03067319508041330>
- [7] 秦鱼生, 詹绍军, 喻华, 等. 镉在不同质地水稻土剖面中的分布特征及与作物吸收的关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 476-480.
- [8] 邢丹, 刘鸿雁. 铅锌矿区重金属的迁移特征及生态恢复研究现状[J]. 环保科技, 2009, 15(2): 10-13.
- [9] Chadi, H.S. (2008) Speciation of Zinc in Contaminated Soils. *Environmental Pollution*, **155**, 208-216.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.006>
- [10] 李国权, 马成有. 土壤重金属元素形态分析[J]. 吉林农业, 2018(24): 79.
- [11] 杜云燕, 龚玉莲, 曾碧健, 等. 施加根系分泌物对重金属形态及吸收积累影响的研究进展[J]. 绿色科技, 2018(8): 82-84.
- [12] 林蕾, 陈世宝. 土壤中锌的形态转化、影响因素及有效性研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 221-229.
- [13] 龙家寰, 刘鸿雁, 赵志鹏, 等. 污灌地重金属镉污染的伴矿景天修复试验研究[J]. 环保科技, 2015, 21(1): 6-11.
- [14] Norvell, W.A., Wu, J., Hopkins, D.G., et al. (2000) Association of Cadmium in Durum Wheat Grain with Soil Chloride and Chelate-Extractable Soil Cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, **64**, 2162-2168.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6462162x>
- [15] McLaughlin, M.J., Andrew, S.J., Smart, M.K., et al. (1998) Effects of Sulfate on Cadmium Uptake by Swiss Chard: I. Effects of Complexation and Calcium Competition in Nutrient Solutions. *Plant and Soil*, **202**, 211-216.
<https://doi.org/10.1023/A:1004333529886>
- [16] 赵晶, 冯文强, 秦鱼生, 等. 不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(5): 953-961.
- [17] 王凯荣. 我国农田镉污染现状及其治理利用对策[J]. 环境保护, 1997, 16(6): 274-275.
- [18] 李天杰. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 102-112.
- [19] 王小燕, 张柳青, 杨艳. 植物修复重金属镉污染土壤的研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2018, 38(8): 38-40.
- [20] 易镇邪, 袁珍贵, 陈平平, 等. 土壤 pH 值与镉含量对水稻产量和不同器官镉累积的影响[J]. 核农学报, 2019, 33(5): 988-998.
- [21] 郑海飘, 敖和军, 杜志艳, 等. 不同类型高粱对重金属镉吸收积累的动态变化[J]. 分子植物育种, 2018, 16(19): 6481-6487.
- [22] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1531-1536.
- [23] 郑小东, 荣湘民, 罗尊长, 等. 土壤重金属污染及修复方法研究进展[J]. 农学学报, 2011, 1(8): 37-43.
- [24] 李秀悌, 顾圣喆, 郑文杰, 等. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(S2): 203-208.
- [25] 刘候俊, 韩晓日, 李军, 等. 再追踪: 重金属污染防治与管理——土壤重金属污染现状与修复[J]. 环境保护与循环经济, 2012(7): 4-8.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org