

农业环境保护科普丛书

中国农学会科普部 主编
中国农业环境保护协会

镉污染与农业

章家琪 吴燕玉 编著

科学普及出版社



X503
23

08457

农业环境保护科普丛书

镉污染与农业

李家琪 吴燕玉 编著

科学普及出版社

内 容 提 要

本书是《农业环境保护科普丛书》之一，主要介绍镉的理化性质、镉在自然界的分布、人类活动对镉循环的影响和镉的毒性、镉对大气、水体、土壤、农作物、水产畜禽产品的污染，以及如何治理镉污染等方面的知识。

本书内容全面，深入浅出，通俗易懂，可供从事农业环境保护工作者和农村基层干部以及广大农民参考。

农业环境保护科普丛书

镉污染与农业

章家琪 吴燕玉 编著

责任编辑：张春荣

封面设计：范惠民

科学普及出版社出版（北京海淀区白石桥路32号）
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京燕山印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/32印张：1.5 字数：32千字

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数：1—2000册 定价：0.65元

ISBN 7-110-04769-3/X·3

目 录

一、镉在自然界的循环.....	1
(一) 镉的理化性质.....	1
(二) 镉在自然界的分布.....	1
(三) 镉在自然界的循环.....	3
(四) 人类活动对镉循环的影响.....	8
(五) 镉的毒性.....	9
二、镉对农业环境的污染.....	11
(一) 镉的来源.....	11
(二) 镉对大气的污染.....	13
(三) 镉对水体的污染.....	15
(四) 镉对土壤的污染.....	19
(五) 镉对农作物的污染.....	23
(六) 镉对水产畜禽的污染.....	28
三、镉污染的防治.....	31

一、镉在自然界的循环

(一) 镉的理化性质

镉是一种带蓝色而具有银白色光泽的金属，柔软，用小刀可切割，富延展性，不溶于水而溶于酸。镉的结晶体为六方晶型，原子量112.40，原子序数48，密度8.65；熔点 321.03°C ，沸点 $765-767^{\circ}\text{C}$ ，气体状况时，从测定的蒸汽密度看，是单原子分子。

镉的原子价是正二价，易溶于稀硝酸，缓缓溶于热盐酸，不溶于冷硫酸，溶于热硫酸，它与锌不同，不显示两性，所以不溶于碱水溶液。镉在元素周期表中列于锌之后，汞之前，它的化学活性比锌低，比汞高，它的表现特性在锌与汞之间，镉易与多数重金属形成合金，也能形成一些盐类，最常见的是 CdS 。

(二) 镉在自然界的分布

镉是一种比较稀有的元素，在重金属中，镉是仅次于汞的丰度最小的元素之一。它在自然界均匀地分布，没有发现镉过多数量对生物学有何影响。比较高含量是在岩石圈与生物圈中。

镉的本底值

表 1

单 元	浓 度
大气圈	0.03微克/立方米
水圈 海水, 溶解性 悬浮颗粒 颗粒有机物	0.06微克/公斤 1.0微克/克 4.5微克/克
淡水 溶解性 沉积物	0.05微克/公斤 0.16微克/克
地下水	0.1微克/公斤
岩石圈 沉积岩 页岩及粘土 石灰岩 火成岩 砂岩 土壤(100厘米)	1.0微克/克 1.3微克/克 0.08微克/克 0.2微克/克 0.07微克/克 0.2微克/克
生物圈 海洋植物 海洋动物 陆生植物 陆生动物 淡水生物体 人 体	2.0微克/克 4.0微克/克 0.3微克/克 0.3微克/克 3.5微克/克 50毫克/人

我国土壤、农作物中镉的含量(单位: 毫克/公斤) 表 2

地 点	土 壤	糙 米	小 麦
上海市郊	0.134	0.02±0.01	
南京市郊	0.19±0.17		
西安	0.09	0.012	
石家庄	0.102	未测	
保定唐河地区	0.103	未检出	

续表

地 点	土 壤	植 米	小 麦
北京市郊	0.052 ± 0.028	0.003 ± 0.0014	0.019
兰州市郊	0.157	未测	
沈阳市郊	0.099	0.048	
贵阳	0.072	0.004	

(三) 镉在自然界的循环

1. 镉的循环

陆地表面的镉可以经过水迁移，或以固体颗粒形式向水体或海洋搬运，水生及陆生生物可以富集土壤、底质与水体中的镉，然后，随着枯枝落叶或生物死亡、分解，又归还到陆地土壤或海洋底质中去。在自然状况下，向大气中挥发的量是很少的。如果没有人类活动的干扰，镉的循环不会产生什么不良后果。

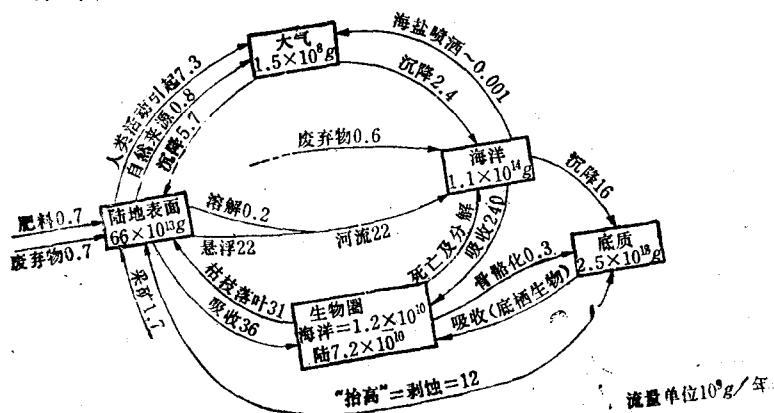


图 1 镉在自然界的循环

2. 土壤—植物—动物生态系统中镉的生物化学循环

(1) 土壤中的镉。一般来说,土壤中的镉(Cd)含量<1毫克/公斤,镉含量如果高于此值,即来自人类活动的结果。

镉在土壤中分布主要集中在表层,森林土壤Ao层,美国Giordano, P. M. (1979)报道,认为Cd在土壤中的垂直移动,最大深度可达20—30厘米。沈阳林土所在张土灌区土壤剖面取样,30厘米以上土层中镉占总量77—86.6%,以放射性 Cd^{115m} 研究认为,污染于表土层的放射性Cd集中分布于0.2厘米的表土层,极难向下移动。这不能单纯的用物化作用来解释,而是由生物作用所积累。

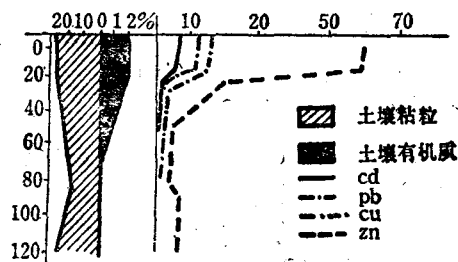


图 2 镉在土壤中垂直分布(单位:毫克/公斤)

土壤中镉一般以硫化物、氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐的形态存在。被作物吸收的有效态镉决定于土壤有机质、粘粒含量、pH、Eh条件,以及置换态镉的含量,与土壤全镉量关系不一定密切。日本资料,糙米镉/土壤镉比例可由1:2~1:10或1:50;视条件而异。稻田土壤中镉的有效性决定于水田管理措施。在淹水状态下, S^{2-} 含量高,Cds量高,置换态比例少50.4%,在落干状况下, $CdSO_4$ 量高,置换态比例可高达65%,镉的有效性高,米镉含量即高。

(2) 植物中的镉。植物对镉的浓缩能力是影响自然界化学循环的重要因素, Cannon发现, 在一定条件下, 植物中的镉可能达到相当浓度。

植物与土壤中镉的比值

表 3

元 素	土 壤	植 物	植物/土壤
镉	0.06	0.64	10
锌	50	32	0.6
铅	10	4.5	0.45
铜	20	9.3	0.45

似乎镉的比值比Cu、Pb、Zn高得多,但这种特征并不肯定。不同作物种类及变种也可以是一个影响植物组织内镉浓度的一个主要因素。莴苣、西红柿、茄子、甜瓜,在土壤有镉污染时易增加各部分含镉量,而甘蓝、马铃薯、蚕豆无此现象。

沈阳林土所在同等镉含量土壤上种植不同作物,其籽实中含镉量:小麦(6.22)毫克/公斤>大豆(2.4毫克/公斤)>向日葵(0.62毫克/公斤)>水稻(0.4~0.8毫克/公斤)>玉米(0.2~0.3毫克/公斤)。

在镉污染区种水稻比种小麦的污染轻,如能改种玉米则更好。

(3) 动物所含的镉。当土壤中镉含量高时,蚯蚓含镉量可以高出周围土壤11倍,土壤镉0.66—1.59毫克/公斤,蚯蚓含镉3—14.4毫克/公斤,蚯蚓是某些鸟类食物,所以这也是镉从土壤转换到高等动物的机制。

当植物作为动物饲料后,镉即向动物体内转移,如水稻的米糠中镉含量可以高出糙米1.33倍,高出精白米4倍。

植物的茎秆中含镉量一般可比籽实高出4—10倍。

镉是一个选择性积累在高等动物不同器官中元素，因为镉可以与金属硫蛋白结合形成镉硫蛋白，是目前已知唯一的含镉蛋白质，主要存在于肾和肝中，所以这些器官中镉浓度很高，从肾皮质中用化学方法分离可得到金属硫蛋白，其中含镉33600毫克/公斤、Zn6670毫克/公斤。

动物不同组织中镉水产

表 4

组 织	浓度 毫克/公斤
鼠肾(6周)	1.13±0.22干重
鼠肾(12周)	0.83±0.32干重
母羊肝	0.95±0.37干重
羊羔肝	0.14±0.01干重
鸡肝	4.70±0.98鲜重
鸡肾	24.31±3.56鲜重
牛肝	1.46±0.38鲜重
牛肾	6.81±2.01鲜重

表4表明，动物可作为镉在食物链中转换过滤器，在一个生态系统中，加入镉的负荷，无论直接来自土壤、大气、水，或镉含量高的植物，动物都将是食物链高级的终端。

Sharm and Shupe(1977)搜集18个不同地区土壤、植物、动物样品进行含镉量测定。所得数据如下：

镉的含量

在动物肝脏内	1—27毫克/公斤
植物中	0.5—5毫克/公斤
表层土壤	1—10毫克/公斤

并求出了土壤—植物—动物关系模式。

结果说明：增加土壤及植物含镉量，可以近似增加动物肝中含镉量。

在不同环境组分之间平均镉浓度的直线相关系数 表 5

	植 被	土 壤
肝	0.7701	0.6569
植被	1	0.8627

3. 人体摄镉情况

初生婴儿体内几乎是无镉的，随着年龄的增长，镉在体内逐渐蓄积，无职业性接触的普通人到 50 岁左右，体内镉的积蓄达 20—30 毫克。人体中的镉主要蓄积在肾和肝中，二者占全身镉的总量的 $1/2-2/3$ ，尤其肾皮质中，镉含量很高，它比人体中的镉平均浓度要高出 100 倍左右。一般成年人，肾脏中各种金属的正常值如下表 6。

成年人肾脏中各种金属的正常值 单位：PPm 表 6

金属浓度	Mg	Ca	Fe	Zn	Cd	Cu	Cr	Mn
肾皮质	122	92	88	82	29	2	1	1
肾髓质	125	62	100	40	11	1	1	—

镉被吸入体内以后，排出非常缓慢，每天随粪便和尿的排出量只占体内总存镉量 0.005—0.01% 以下。镉的生物学半衰期很长，依组织器官而异。

各脏器组织中重金属的生物学半衰期(年) 表 7

部位	大动脉	骨	胆	心	肺	胰	肾	肝	大脑	尿道	头发
Cd	13—17		11	22	16	12	13—18	12		8	
Pb	103	22		9		4	6	4			
Hg									18	1	3

至于人类吸取镉的主要来源是食物、吸烟、水和空气。空气吸入量同食物和烟草相比是很小的(约为1%),除非紧靠污染源。主要来源是食品,经消化道摄入。

Mahaffey等1975年调查了美国普通居民一般饮食的日摄镉量,说明很大部分的日摄镉来自谷物,面包,马铃薯,水果;较少部分是通过汽水,肉,鱼,乳制品,叶菜类,而豆类、油、脂肪、糖只含有很少量镉,海产品一般来说含有较高的镉。

日本食品含镉量指标一般均高于美国,特别是土壤和作为日本人主粮的稻米中含镉量比其它国家高,一般高于其它国家约2—3倍。尤其是污染区。

世界各国每人每天摄入镉量(一般均按未污染区调查)因年龄不同,测试方法不同而有差异,据Chaney. R. L与Hornick. S. B资料,美国成年人为57.02微克/天/人, Yokohashi资料日本成年人为56.3—66.3微克/天/人。在污染区则可高达180—391微克/天/人。

(四) 人类活动对镉循环的影响

镉本来是稀少的元素,在地壳中的密度约为每吨0.55克,原来自然界的镉化学循环处于生态平衡之中,不会造成公害。可是人类活动参加之后,将埋藏在地下岩石圈中的矿石开发利用,又将大量废弃物以渣、烟和废水的方式向环境中排放,大大强化了镉的循环,转入生态系统,造成了“公害”。

镉在自然界总是与锌共生,存在于锌矿和多金属矿中,镉为锌量的0.1—5%,闪锌矿中含镉一般是0.2左右,最高可达4%。铅精矿中含镉0.013%,铜精矿中含镉0.023%。随

着采矿冶炼，剥离岩层，尾矿堆、矿池，冶金厂矿渣堆，电化冶炼厂的废料堆和垃圾堆的冲刷和溶解作用，地壳中的镉就很容易被释放出来，进入环境，造成了镉的污染。

全球性镉生产及人类因素造成的镉扩散

表 3

时 间	镉的生产 $\times 10^{10} \text{g}$	镉的扩散 $\times 10^9 \text{g}$
1850年以前	—	63
1850—1900	—	19
1901—1910	—	8.9
1911—1920	0.1	11
1921—1930	0.7	14
1931—1940	2.6	17
1941—1950	4.8	22
1951—1960	8.4	34
1961—1970	14	54
1971—1980	15	74
共 计	50	316

仅美国每年向大气中散射的镉量为1511.84公斤。

其它如利用磷矿石制成肥料，塑料稳定剂，杀菌剂，农药，蓄电池，污泥等均含有镉，也可通过各种途径，转入自然环境中。

(五) 镉的毒性

镉对温血动物和人的毒性很大，能引起急性中毒，也能引起慢性中毒，其特点是在体内积累。

1. 急性毒性

镉及其化合物的急性毒性试验结果，经口致死量：小白鼠为50毫克/公斤，兔为150—300毫克/公斤；犬为300—500毫克/公斤。人摄入56毫克即有生命危险，也有谓内

服 CdSO_4 30毫克可以致死。

镉污染空气后，人畜一般情况下不易警觉，敏感的个体在1毫克/米³含镉量下，呼吸8个多小时后，就能引起急性中毒的显著症状，在5毫克/米³含量下呼吸超过8小时，可能致死。

镉污染饮用水时，含镉量大于2毫克/升时出现混浊，味觉临界界限为3—5毫克/升，含量为25毫克/升时即有涩味，当饮用含镉量15毫克/升水时，常会引起呕吐反应。

急性中毒症状表现为恶心，呕吐，也有鼻咽喉刺激感，胸疼，或肌肉疼痛。

2. 慢性毒性

镉的生物积累引起慢性中毒更为人们所关注。

长期吸入低浓度镉尘(50—100微克/米³)，能引起肺气肿，肾机能障碍，低分子蛋白尿。

长期食用受镉污染的食物，人每日摄取1.5—3.0毫克时，便会出现慢性中毒的症状，日本规定日摄入量最高值为0.3毫克。联合国WHO规定每周摄入镉量为450微克(日摄入量60—70微克)。

慢性中毒症状主要是影响肾的功能，出现肾小管再吸收机能不全的肾脏病，尿中出现小管性蛋白尿和肾性糖尿，能使肝受到损害。对骨骼有明显的损害，骨质萎缩，类似骨软化症，患者自觉周身关节疼痛，并伴有肠道吸收障碍的消化道疾病，还能引起致癌，致畸反应，对遗传有不良影响。

最典型症状是日本富山县神通川流域的骨痛病患者，达400多人。

二、镉对农业环境的污染

(一) 镉的来源

进入环境中的镉除了自然来源以外，主要是人为来源。人为来源又可分为固定来源(工业来源)和活动来源(施肥、汽车排放等)，如图3。

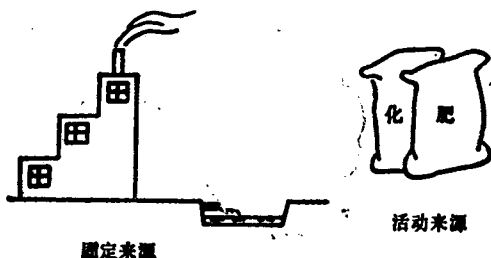


图 3 镉的来源

1. 固定来源

主要指工业来源，如采矿、冶炼、电镀、肥料制造、化石燃料燃烧等，都能通过粉尘、废水和废渣等途径进入空气和水体，最终进入农田。

随着工业的迅速发展，镉的生产量日益增长，进入环境中的镉越来越多。表9是1964年到1976年美国和世界镉生产量。

世界镉的生产量从70年代起虽有下降的趋势，但与60年代初相比，则增加3千吨左右。美国镉的生产量在70年代

美国和世界镉的生产量(吨)

表 9

年份 国家	1964	1968	1972	1974	1976
美国	4743	4831	3760	3024	2149
世界	12704	14076	18800	17200	15500

虽有所减少，但它在世界总生产量中占了很大比重。

镉的生产固然是镉的直接来源，但是各种工业生产过程仍然是不可忽视的镉污染源。有人对美国1970年燃煤镉源作了估算，如果美国1970年燃烧烟煤45 400万吨，其中镉的浓度约为0.5毫克/公斤，假设没有控制，则这种煤燃烧放出大量的镉将是245吨。仅这一项放出的镉，就占了美国镉生产量的1/10左右。冶炼厂的镉源影响也很大，处于最靠近冶炼厂烟囱的地点始终有较高浓度的镉散落下来。距冶炼厂1.6公里半径内沉积的镉为1—4毫克/米²·月，而在150平方公里的地区内则为0.1—1毫克/米²·月。日本的神通川估计每年要有3 000多吨镉流入富山湾。日本东京的一个污水处理厂，每天要排出17公斤镉，按此计算，一年要排出6吨多的镉。

2. 活动来源

汽车排放镉的资料不多见，有人报道镉在22种高级汽油样品中的浓度范围是从<0.001到0.03微克/毫升，在22种普通汽油中镉的浓度低于0.08微克/毫升。在6种低铅汽油中则低于0.04微克/毫升。

然而肥料中的镉源显示了一定的浓度影响。有人指出，过磷酸钙中镉的含量几乎相当于制造过磷酸钙各种原料中总的含镉量，一般可从几个毫克/公斤到几十个毫克/公斤。

许多研究工作者发现,雪茄、香烟、烟丝和鼻烟等形式的烟草中含有相当数量的镉。每支香烟中大约含1—2微克镉,主流烟中含镉0.1—0.2微克,这样,一个每天吸一包香烟的人每天要吸入约2微克的镉。然而香烟中38—50%的镉由旁流烟进入空气,从而污染了空气。

(二) 镉对大气的污染

1. 非污染区大气中镉的浓度

在远离工业区或非城市地区的空气中,其镉的浓度都在非常低的水平,一般不易测出。美国在1957年对非城市地区29个点进行了测定,其镉的年平均浓度均低于0.003微克/米³,20个大城市周围空气中镉的年平均含量都小于0.015微克/米³。日本空气中镉的浓度,各城市平均水平为0.004—0.126微克/米³,全国平均为0.044微克/米³。通常认为海洋上空的空气中镉浓度较低,据报道,大西洋上空空气中镉的浓度变化于0.003—0.62微克/米³。乡村一般为0.001—0.005微克/米³。我国非污染区空气中镉的含量也很低,商业区为0.002—0.005微克/米³,住宅区0.006—0.017微克/米³,清洁区为0.005微克/米³,郊县平均在0.0004—0.003微克/米³。

2. 污染区大气中镉的含量

从镉的来源可以知道,工业排放是镉的主要来源,工厂排放的废气和粉尘向其四周空气扩散,其中工厂附近的空气中镉的浓度特别高,一般可高达0.3—0.6微克/米³。瑞典一个铜镉合金厂附近的空气中,镉平均浓度高达0.3微克/米³·周。日本一锌熔炼厂附近的空气中,镉的含量也有相似的浓度。美国的一个建有大型铅熔炉的小城市附近,其空气中镉浓度日平均最高记录为0.73微克/米³。散射到空气中的这些