

# 我国磷矿磷肥中镉的含量及其对生态环境影响的评价\*

鲁如坤 时正元 熊礼明

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本文收集了全国 36 个矿区 67 个磷矿标本和全国 30 个主要磷肥厂的磷肥样品, 对其含镉量进行了分析和评价。

67 个磷矿含镉量范围为  $0.1\text{--}571\text{ mg kg}^{-1}$  Cd, 平均为  $15.3 \pm 74\text{ mg kg}^{-1}$ 。如果除去广西等四个贮量较小但含镉较高的矿区, 其余矿区磷矿平均含镉为  $0.98\text{ mg kg}^{-1}$  Cd。

30 个磷肥样品平均含镉  $0.60 \pm 0.63\text{ mg kg}^{-1}$  Cd, 变幅为  $0.1\text{--}2.93\text{ mg kg}^{-1}$ 。其中普钙平均为  $0.75 \pm 0.65\text{ mg kg}^{-1}$  Cd, 钙镁磷肥为  $0.11 \pm 0.03\text{ mg kg}^{-1}$  Cd。热法磷肥在生产过程中含镉量因挥发而降低。

根据我国磷肥通常用量和作物吸镉特点, 认为长期施用国产磷肥, 不至产生污染环境问题。

**关键词** 磷肥, 磷矿, 镉

镉一旦污染土壤就可进入人体而使人类健康受到重大危害。

磷肥中含有少量镉, 它随施肥进入土壤。由于镉在土壤中运动性很小, 淋失很少, 也不会被微生物分解, 在种植作物的条件下, 常常会向耕层集中等原因, 加上磷肥施肥期限长(几十年到几百年), 就有可能在土壤中不断积累而危害生态环境和人类。

我国耕地面积的  $1/2\text{--}2/3$  缺磷, 一旦造成污染, 后果影响巨大。但我国至今对全国磷矿磷肥中镉含量及其可能的危害的研究基本上是空白。这对于磷肥产量占世界第三位的我国来说, 这种情况是不应继续存在的, 为此, 我们开展了此项工作。

## 一、我国磷矿中镉含量

我们共收集到我国主要磷矿 67 个标本(其中 27 个是磷肥厂提供的生产用矿), 包括了我国主要的磷矿产地。

本文所用测定镉含量的方法是: 磷矿或磷肥样品用王水溶解, 低温蒸干, 再加盐酸反复蒸干。制备成盐酸体系待测液后, 应用原子吸收法测定。所用仪器为日立 180-80 型原子吸收分光光度计。

### (一) 我国磷矿中镉的平均含量和含量范围

\* 本工作蒙化工部磷肥处资助及有关厂、矿帮助, 特表谢意。

据测定,我国磷矿含镉量范围为  $0.1-571 \text{ mg kg}^{-1}$ ,但大部分在  $0.2-2.5 \text{ mg kg}^{-1}$ 。全部矿样平均含量为  $15.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ,如去除广西(5个标本)、陕西(1个标本)、甘肃(1个标本)、浙江(5个标本)等不太重要但含镉量高的小型矿后,55个矿的平均值为  $0.98 \text{ mg kg}^{-1}$ 。

世界各地磷矿的含镉范围一般在  $1-110 \text{ mg kg}^{-1}$ <sup>[4]</sup>,但也有个别矿(美国)高达  $980 \text{ mg kg}^{-1}$ <sup>[9]</sup>。表1为我国磷矿含镉量和主要国家磷矿的比较。非常幸运的是:我国磷矿中镉的平均含量,除苏联 Kola 矿外,比世界主要磷矿都低。

表1 我国和世界主要国家磷矿的含镉量

Table 1 Cadmium content of phosphate rocks in China and some other countries

国 家 Country	矿 名 Phosphate deposit	含量范围 Range	平均值 Average
		(mg kg <sup>-1</sup> )	
中 国	全部矿采	0.1—571	15.3
	扣除少数矿后*	0.1—4.4	0.98
苏 联	Kola	—	0.3
美 国	Florida	3—12	7
	N.C.	—	36
多 哥	Togo	38—60	53
摩 洛 哥	Khouribga	1—17	12
	Joussoufia	—	4
阿尔及利亚	Algier	—	23
突 尼 斯	Gafsa	55—57	56

\* 去除广西等不重要矿后

## (二) 地区差异

我们注意到,我国不同地区磷矿含镉量有巨大差别(表2),其中广西的磷矿是我国所有磷矿含镉量最高的,平均达  $174 \text{ mg kg}^{-1}$ ,含量范围在  $12-571 \text{ mg kg}^{-1}$ 。其次是甘肃酒泉矿( $53.4 \text{ mg kg}^{-1}$ )和浙江兰溪矿( $26.7 \text{ mg kg}^{-1}$ )。这些矿含镉量特高的原因还不太清楚。一个可能是因为磷矿中的镉常和有机物相伴存在,也可能广西矿的生成条件使磷矿中含有较高的有机物所致。这一点还有待于证实。

表2 我国不同地区磷矿的含镉量

Table 2 Cadmium content of phosphate rocks in different provinces of China

地 区 Province	样 本 数 Number of samples	平均含 Cd 量 Average (mg kg <sup>-1</sup> )
云 南	10	$0.83 \pm 0.90$
贵 州	3	$1.24 \pm 1.35$
四 川	7	$1.84 \pm 1.26$
湖 北	15	$0.52 \pm 0.70$
湖 南	2	$0.79 \pm 0.62$
广 西	5	$174 \pm 231$
浙 江	5	$8.79 \pm 10.3$

## 二、我国磷肥中的镉含量

### (一) 磷肥中镉的平均含量和范围

由于我国磷矿平均含镉量较低,因此我国磷肥中镉平均含量也较低。根据全国 30 个主要磷肥生产厂家生产的磷肥测定,平均含镉量为  $0.61\text{mg kg}^{-1}$ 。这大约相当于磷矿含镉量的 62%,含量范围在  $0.1\text{—}2.9\text{mg kg}^{-1}$ ,远远低于国际上一般含量  $5\text{—}50\text{mg kg}^{-1}$  的常见范围<sup>[4]</sup>。表 3 是我国和几个国家磷肥含镉量<sup>[5]</sup>的比较。

表 3 我国和几个国家磷肥含镉量的比较

Table 3 Cadmium content of phosphate fertilizers in China and some other countries

国 家 Country	含量范围 Cadmium content ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
中 国	0.1—2.9
美 国	7.4—15.6
加 拿 大	2.1—9.3
澳大利业	18—91
瑞 典	2—3

### (二) 我国不同磷肥品种中的含镉量

不同磷肥由于加工工艺的不同,镉含量有所差异。特别是热法和湿法磷肥相比,热法磷肥一般含镉量远远低于湿法磷肥(表 4)。因为镉在  $1100^\circ\text{C}$  以上时可形成剧毒气体氧化镉( $\text{CdO}$ )而挥发损失。有人建议,对于含镉量特别高的磷矿可以通过煅烧来减少镉的含量,使之适于磷肥生产。

表 4 不同磷肥品种的镉含量

Table 4 Cadmium contents of different phosphate fertilizers

项 目 Item	普通过磷酸钙 Superphosphate	钙镁磷肥 Ca-Mg phosphate	全部磷肥 Phosphate
标本数	23	7	30
有效磷含量 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , %)	$14.7 \pm 2.9$	$14.6 \pm 1.6$	14.7
平均含量 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Cd	$0.75 \pm 0.65$	$0.11 \pm 0.03$	$0.61 \pm 0.63$
含量范围 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Cd	0.1—2.93	0.1—0.18	0.1—2.93
每吨磷肥含镉量 (g/T)	0.75	0.11	0.6
每吨 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含镉量 (g/T)	5.1	0.75	4.1

从表 4 可以看出,我国主要磷肥中普钙的平均含镉量为  $0.75\text{mg kg}^{-1}$ ,含量范围为  $0.1\text{—}2.93\text{mg kg}^{-1}$ ,而钙镁磷肥平均只有  $0.11\text{mg kg}^{-1}$ ,只相当于普钙含镉量的 15%,相当于磷矿平均含镉量的 11% 左右。这显然是由于钙镁磷肥经过高温熔融,使大部分镉挥发了。这一点应是钙镁磷肥的一个重要优点,它可以使用含镉量较高的磷矿生产出含镉量较低的磷肥。当然应该注意生产过程镉挥发可能带来的问题。

### 三、磷肥中镉在土壤-作物系统中的循环特点

#### (一) 作物吸收镉与土壤中镉含量的关系

作物吸收的镉量,受土壤中镉含量特别是有效镉含量的影响。表 5 中可以看出,随着对土壤施镉量的增加,小麦吸收的镉量明显增加。这一现象,不论在酸性(红壤, pH 4.7)、中性(黄棕壤, pH 6.3)和石灰性土壤(潮土, pH 8.6)上都是如此。同时,镉吸收量的增加,是在干物质产量基本不变的情况下出现的。因此,吸收镉的增加也意味着植株含镉浓度的增加,而植株含镉浓度在一定程度上代表其吸收镉的能力。

表 5 施镉对小麦吸收镉的影响

Table 5 Effect of Cd addition on Cd uptake by wheat

施 Cd 量 Cd addition ( $\mu\text{g/g}$ soil)	Cd 吸收量 Cd uptake ( $\mu\text{g}/\text{pot}$ )		
	红 壤 Red earth	黄棕壤 Yellow-brown soil	潮 土 Fluvo-aquic soil
0	0.072	0.924	0.554
1	10.39	50.34	25.93
4	22.32	120.07	78.07
8	28.41	181.50	92.32

表 6 单位添加 Cd 量对小麦吸 Cd 量的增加量

Table 6 Effect of the amount of Cd addition on the increment of Cd uptaken by wheat seedlings ( $\mu\text{g}/\text{pot}$ )

Cd 添加量 Cd added ( $\mu\text{g/g}$ soil)	红 壤 Red earth	黄棕壤 Yellow-brown soil	潮 土 Fluvo-aquic soil
1	10.32	49.42	25.90
4	3.00	17.40	13.00
8	1.50	15.40	3.60

表 6 结果表明,单位添加 Cd 所能增加的小麦吸 Cd 量不同土壤有很大不同。而且,这一数量随施 Cd 量的增加而减少。例如,在施 Cd 为  $1\mu\text{g/g}$  土时,可使小麦吸 Cd 量增加  $10-50\mu\text{g}/\text{盆}$ ,而在施 Cd  $8\mu\text{g/g}$  土时,吸 Cd 量增加只有  $1.5-15.4\mu\text{g}/\text{盆}$ 。土壤间的差异也是十分明显的。在施  $1\mu\text{g/g}$  土 Cd 时,植株增加的吸 Cd 量红壤最低,黄棕壤最高,潮土居中。而且在不同添加 Cd 量的情况下,都保持着这一次序。这一差异的原因可能是在不同土壤酸度条件下, Cd 的有效性不同所致。一般说,在强酸性土壤上,由于 Cd 的溶度增加,有效性也高,但是,在本试验中红壤吸镉最低,原因可能是在强酸条件下出现了 Al 的毒害,同时也可能在  $\text{H}^+$  和  $\text{Cd}^{++}$  间有颀抗作用<sup>[7]</sup>。

#### (二) 镉在植物体中的分布

为了了解镉在土壤-植物体系中的循环特点,了解镉在植物体内的分布是必要的。表 7 是镉在水稻各器官的分布情况(盆栽)。从表中可以看到,施镉、施磷和施石灰对于镉在水稻体内的分布似乎影响不十分明显。在所有情况下,根中的镉占吸入总镉量的 75—

表 7 不同条件下镉在水稻各器官的分布

Table 7 Effect of soil condition on the distribution of Cd in different parts of paddy rice

土壤条件 Soil condition	水稻器官 Organ of paddy rice		
	根 Roots	稻草 Straw	籽实 Grain
	占吸镉总量的%      % of Cd uptaken		
施镉 ( $\mu\text{g/g soil}$ )			
0	91.2	8.3	0.5
2	73.0	26.9	0.2
8	85.8	14.0	0.2
16	82.8	17.1	0.1
施磷 ( $\mu\text{g/g soil}$ )			
50	91.2	8.3	0.5
150	88.9	10.8	0.2
300	90.1	9.7	0.2
施石灰 ( $\text{g/pot}$ )			
0	88.8	10.8	0.3
2.5	93.5	6.3	0.2
7.5	93.1	6.3	0.5

90%。在稻草中占10—20%，而籽实中占0.5%以下。这一比例与文献上的结果<sup>[6]</sup>大体相近似，即根中占70—80%，茎叶占10—25%，籽实中占0.2—0.6%。镉在植物体中的这一分配规律是极为有利的，因为主要是籽实进入人类的食物链。

### (三) 植物对土壤镉的净化作用

镉在土壤中的活动性比磷还小。20年中随磷肥施入土壤的镉80%仍保持在表土7.5 cm的土层内<sup>[10]</sup>，因此土壤中的镉在大多数条件下通过淋洗净化的数量不大。镉在土壤利用过程中的自然净化主要依靠作物吸收而取走。据报道，随磷肥施入的镉，大约有0.4—7%被当季作物吸收<sup>[9]</sup>。在新西兰牧草地上这一数值为2%<sup>[10]</sup>。我们进行的盆栽试验表明，水稻可以利用所加Cd(6000 $\mu\text{g/盆}$ )的8.2%(表8)。这是在盆栽条件下，根系高度密

表 8 水稻对施入 Cd 的利用率

Table 8 Recovery of added Cd by paddy rice

水稻部位 Part of rice plant	吸 Cd 量 Cd uptaken ( $\mu\text{g/pot}$ )	利 用 率 Recovery of added Cd (%)
稻 草	493.9	8.2
根	1342.6	—
籽 实	2.8	0.046
总 计	1839.3	8.2*

\* (稻草 Cd + 籽实 Cd) / 添加量  $\times 100$ 。

集时的利用率。大田条件下是不可能达到这一数值的。显然, 植物利用施入镉的比例同时受作物种类和土壤类型的影响。从表 6 结果中也可看到, 对于生长 70 天的小麦, 吸收镉的数量在三种土壤上有明显差异。

## 四、我国磷肥中镉对土壤环境影响的评价

### (一) 随磷肥进入土壤的镉量的估计

我国耕地土壤中缺磷面积大约 1/2—2/3, 按我国耕地面积为 1 亿公顷计, 则有 5000—7500 万公顷耕地缺磷。1989 年我国磷肥消费量为 418.9 万吨 ( $P_2O_5$ )<sup>[1]</sup>。以过磷酸钙占 75%, 钙镁磷肥占 25% 计算, 则随过磷酸钙施入土壤的镉量为 16.0 吨(Cd), 随钙镁磷肥施入的有 0.79 吨(Cd), 共计 16.8 吨(Cd)。这相当于每公顷缺磷耕地年施入 Cd 0.224—0.336 克/公顷。

有关单位估计, 充分满足我国磷肥需要时, 大约需要磷肥 800 万吨( $P_2O_5$ )。假定 90% 是过磷酸钙及其他高浓度磷肥, 10% 为钙镁磷肥, 则每年随磷肥带入土壤的总 Cd 量为 37.3 吨, 则每公顷缺磷耕地中随磷肥带入的镉量为 0.497—0.746 克 Cd/公顷。

显然, 还必须估计到某些经济作物和蔬菜的施磷量高于农作物。在这些情况下所带入土壤的镉量将有增加。

### (二) 关于我国土壤镉的最大允许施入量

根据大百科全书环境科学卷的计算公式<sup>[2]</sup>, 土壤的绝对环境容量为:

$$W_0 = W_s - B$$

上式中  $W_0$  为绝对环境容量;  $W_s$  为污染临界值;  $B$  为环境背景值。

如果按照有关单位建议的临界值, 以及我国土壤镉背景值<sup>[3]</sup>为  $0.157 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cd}$  计算, 我国土壤的最大允许施入镉量如表 9 所示。从表中可知我国不同类型土壤上, 最大允许施入 Cd 的绝对量变动在 0.7—6.4 公斤/公顷。国外资料表明<sup>[4]</sup>, 不同国家允许施入土壤的最大镉量变动在 1.4—24.2 公斤/公顷(Cd) 范围内。

表 9 我国不同土壤镉的最大允许容量

Table 9 Maximum environmental capacity for Cd in different soils of China

土壤类型 Soil type	最大负载量(公斤 Cd/公顷) Maximum loading (kg Cd/ha)	
	水 田 Paddy soil	旱 地 Upland soil
酸性土壤	0.96	0.73
中性土壤	2.98	1.63
石灰性土壤	6.36	1.86

### (三) 基本评价

根据我国主要类型土壤对镉的绝对环境容量(最大允许施入量), 讨论一下我国目前随磷肥带入土壤的镉对生态环境的可能影响。

前节已经知道目前随磷肥施入土壤的镉量最多为 0.336 克/公顷, 远景为 0.7 克/公顷

(Cd)。这一数值和最低绝对环境容量(0.73 公斤/公顷,表 9)相比,相差 1000 倍以上,也就是说按目前及远景磷肥用量,施用 1000 年才能达到土壤最大负荷量。

另外,施入土壤的镉,尽管积累性很强,但毕竟有一小部分淋失或被作物取走而无法回归土壤。这种土壤对污染物质的“自净”能力,在评价对生态环境影响时也应考虑进去。虽然这方面的研究不多,但从前述结果的讨论中如果我们假定镉的自净能力为每年 1—5%,则可得到镉的年容量( $W_A$ , 每年允许加入的镉量)的数值如下(按自净 1% 计):

在酸性土壤上:

$$W_A = 2.25 \times (0.5 - 0.157) \times 0.01 = 0.008 \text{ 公斤/公顷 (Cd)}$$

在石灰性土壤上得:

$$W_A = 2.25 \times (6 - 0.157) \times 0.01 = 0.05 \text{ 公斤/公顷 (Cd)}$$

后一数字在文献[11]报道的(0.02—0.15 公斤/公顷)范围内。

可以认为,不论从绝对环境容量还是从年环境容量来看,我国目前施磷水平以及远景施磷增长的条件下,国产磷肥长期施用时所带入土壤的镉量均不至造成环境问题。但是,由于我国还进口一些国外磷矿,这些磷矿一般含镉量远远高于我国磷矿。对于这些磷矿生产的磷肥,应对其含镉量加以监测,以确保我国土壤不至受到污染。

### 参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国农业部编,1990: 中国农业统计资料(1989年),326页,农业出版社。
- [2] 中国大百科全书编委会,1983: 环境科学 195页,中国大百科全书出版社。
- [3] 中国环境监测总站主编,1990: 中国土壤元素背景值,中国环境科学出版社。
- [4] Baechle, H. T; et al., 1984: Cadmium compounds in mineral fertilizers. Proc. of The Fertilizer Society N 226.
- [5] Tiller, K. G., 1986: Essential and toxic heavy metals in soils and their ecological relevance. Trans. 13th Cong. ISSS, v. I. p. 29.
- [6] Motvedt, J. J., 1986: Cadmium level in soils and plant tissues from long-term soil fertility experiments. in US. Trans. 13th Cong. ISSS. v. III, 870—871.
- [7] Hatch, D. J. et al., 1988: The effect of pH on the uptake of cadmium by four plants species in flowing solution culture. Plant and Soil 105: 121—126.
- [8] Chino, M., 1981: Uptake-transport of toxic metals in rice plants. in "Heavy metals pollution in soils of Japan". (Kitagishi, K. ed.). Japan Scientific Press, pp. 81—94.
- [9] Williams, C. H. et al., 1973: The effect of superphosphate on cadmium content of soil and plants. Aust. J. Soil Res. 11: 43—56.
- [10] Rothbaum, H. P. et al., 1986: Cadmium accumulation in soils from long-continued application of superphosphate. J. Soil Sci. 37: 99—107.
- [11] Dight, R. J. W., 1983: Environmental aspects of the use of organic farm wasts and sewage sludge. Proc. of The Fertilizer Society. No. 222.

## CADMIUM CONTENTS OF ROCK PHOSPHATES AND PHOSPHATE FERTILIZERS OF CHINA AND THEIR EFFECTS ON ECOLOGICAL ENVIRONMENT

Lu Rukun, Shi Zhengyuan and Xiong Liming

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

### Summary

Total 67 rock phosphate samples collected from 36 phosphate deposits and 30 phosphate fertilizer samples from main phosphate plants of China were studied.

The content of Cd in rock phosphates from different deposits varied from 0.1 to 571 mg/kg, with an average value of  $15.3 \pm 74$  mg/kg. The highest value was found in the rock phosphates from Guangxi Province, varying from 12.2 to 571 mg/kg; while the lowest Cd content of the rock phosphates from Hubei Province varied from less than 1 to 2.10 mg/kg. Fortunately, all the phosphate deposits of high Cd content are of less importance in the phosphate fertilizer production of China. If not counting these minor important but high Cd content phosphate rocks the average Cd content of phosphate rocks of China should be 0.98 mg/kg.

The Cd content of phosphate fertilizers collected from 30 plants of China ranged from 0.1 to 2.93 mg/kg, with an average of  $0.60 \pm 0.63$  mg/kg. It is very interesting that the Cd contents of all the Ca-Mg phosphate fertilizer samples collected were quite low which are only 15% of those of superphosphates with an average Cd content of  $0.11 \pm 0.03$  mg/kg. The lower Cd content as compared with superphosphate is due to Cd volatilization at high temperature during processing.

The phosphate fertilizers consumed in China in 1989 amounted to 4.189 million tons of  $P_2O_5$ . Total amount of Cd brought into soil with phosphate fertilizer was about 16.8 tons Cd in that year. This was equivalent to about 0.3 g per hectare of arable land.

The maximum soil environmental capacity for Cd of different soil types was calculated. It ranged from 0.73 kg Cd/ha (for acid upland soil) to 6.36 kg Cd/ha (for calcareous paddy field). From these data it is believed that the problem of cadmium pollution due to long-continued application of phosphate fertilizer might not be expected.

### Key words

Cadmium, phosphate fertilizers, Phosphate rock