

镉的生态风险^{*}

李 裕^{1,2}, 张 强^{1**}, 张建奎²

1. 中国气象局兰州干旱气象研究所 甘肃省干旱气候与减灾重点实验室 中国气象局干旱气候
变化与减灾重点开放实验室, 兰州 730020; 2. 西北民族大学化工学院, 兰州 730030

摘 要: 镉是来自于自然环境和人类活动的一种稀有元素, 如今因其致畸、致癌和致突变的可能性而倍受关注。生态系统中镉暴露潜在的风险主要来自生物积累, 尤其淡水生态系统中生物积累的证据, 但镉在食物链之间生物放大的研究结论仍存在一定的不确定性。镉的风险管理最为紧迫的任务是尽快围绕镉的生态风险评价、生物检测手段、建立相关规章制度和措施, 以减少镉的来源。文中对镉的生态风险, 包括生物积累、生物放大以及镉对生物区系的影响和风险管理的最新研究进行综述。

关键词: 镉; 生态风险; 风险管理; 食物链

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-5684(2010)05-0528-05

Ecological Risk from Cadmium

LI Yu^{1,2}, ZHANG Qiang¹, ZHANG Jian-Kui²

1. Institute of Arid Meteorology, China Meteorological Administration, Gansu Key Laboratory of Arid Climate Changes and Disaster Reduction, Lanzhou 730020, China; 2. School of Chemical Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China

Abstract: Cadmium, a nonessential heavy metal that comes from nature and anthropogenic sources, is a teratogen, carcinogen, and a possible mutagen. Therefore, there has been an increasing concern about exposures, intakes and absorption of Cd by humans. Assessment of potential risk from cadmium requires understanding environmental exposure in ecosystem. And there is evidence for bioaccumulation, particularly in freshwater organisms, but evidence for biomagnification up the food chain is inconsistent. Recent works on the importance of managing the risk from cadmium to ecological health involves ecological risk assessment, biomonitoring, setting regulations and enforcement, and source reduction. In this paper we discuss the assessment of risk of Cd to biota in the current literature, including bioconcentration, biomagnification, and the effects of Cd on biota, as well as regulation and management.

Key words: cadmium; ecological risk; risk management; food chain

镉是地壳中一种稀有元素, 虽然现在我们还不完全理解它的生物活性, 但镉暴露引起的环境问题, 包括镉的生态毒理学、在植物区系和动物区系的迁移转化、生物富集和生物放大引起的生态学问题, 以及在人体积累引发的组织损伤、内分泌

紊乱、心血管疾病、生殖器官功能障碍和癌变^[1-3], 成为一个社会焦点问题。笔者结合文献报道中镉的最新研究进展, 从生态系统中镉的生态效应、迁移转化、生物富集和生物放大等方面讨论镉的生态风险。

* 基金项目: 中国博士后科学基金项目 (20100470892), 国家自然科学基金重点项目 (40830957), 公益性气象行业科研专项 (GYHY200806021)

作者简介: 李裕, 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 污染生态。

收稿日期: 2010-07-10 修回日期: 2010-08-20

** 通讯作者

1 镉的生态效应

陆地生态系统中的镉即使是很低的浓度也往往伴随着生态效应^[4]。植物镉中毒直接影响到基因表达^[5]、抑制 DNA 复制^[6]、减少光合作用量、降低植物对水和营养的吸收^[7],并呈现明显的中毒症状,如萎黄病、抑制生长、根尖变褐色,直至死亡^[8]。

但对于镉等重金属的污染,植物的反映并不是非常被动的,植物具有依靠真菌共生体来减轻镉毒性的免疫反应。研究发现,大多数植物的生态演替依靠大量的真菌共生体来改善和获得营养,保护植物免受生物和非生物因素的胁迫^[9],而在重金属污染的土壤中,共生微生物通过营养协调或减少金属毒性以改进植物的适合度,减轻镉对植物生态系统的风险。如共生菌能够缓解欧洲赤松(*Scots pine*)种子镉暴露的影响^[10]。这种改进的程度因共生菌的种类和基因型而异,虽然多种真菌共同作用下减少镉转移到寄主植物的机理目前还不清楚,但一些学者认为可能由于外生菌根真菌在细胞内的分隔、螯合、配位和络合作用直接减轻了镉的毒性^[11-12]。并且,土壤中镉浓度的增加会触发植物对重金属的耐受性^[13],促使土壤细菌和菌根真菌进化^[14],如琵琶对镉表现出异常的耐受性现象就是一个典型的例证^[15]。这些研究表明,植物通过耐受性和共生菌的共同作用减轻了镉的危害,从而降低了镉中毒引起的生态风险。不过,从目前的研究来看,除琵琶外,很少发现第2种对镉具有耐受性的植物^[15]。但是这些研究启迪人们可以通过共生菌的筛选等途径,借以提高包括农作物在内的植物品种对镉的耐受性,这在理论和实践中都将具有重要的科学意义。

镉对动物具有致畸、致癌和导致染色体突变的多种生态效应,其危害性已对生态安全构成了威胁。无脊椎动物无论在海水还是在淡水生态系统中都存在镉暴露风险,淡水生态系统中的生物区系对镉尤其敏感^[16]。水生无脊椎动物大多因生物富集而存在镉暴露风险,且它们对镉敏感程度远超过脊椎动物。哺乳动物镉的转移通过蛋白联合体,尤其与金属硫结合储藏于肝、肾和肠内长达10余年以上^[17]。从物种的角度,人们一直更多地关注镉对生态系统及其生态服务功能的影响程度,如镉在作物品种的富集对具有休闲娱乐以

及商业价值的甲壳类水生生物的生态风险^[18-19],而且通过食物链对人体健康构成的风险是一个更为重要的问题。

2 食物链之间镉的富集和生物放大

食物链之间镉的迁移影响着生产者和消费者的生态功能^[20]。一项研究测定植物中的镉浓度为0~100 g/g,初级消费者蜗牛(*Helix aspersa*)和次级消费者甲虫的幼虫(*Chryso carabus splendens*)体内镉的富集倍数分别高达1.87和3.90倍,并且次级消费者甲虫的死亡率比蜗牛高31%^[21],说明镉通过食物链的生物放大,提高了捕食者的镉暴露风险。最近的研究认为镉从植物到蜗牛之间的迁移主要是因为蜗牛的以镉超富集植物为食的生活习性^[22]。Veltman等^[20]也认为污染的食品是消费者获得镉等重金属的重要途径,即使人类也不例外。Millis等^[23]和Li等^[24]的研究认为蔬菜是人类镉暴露的主要来源,虽然不同类型的土壤中生长的植物中元素富集程度有很大差异,但由于蔬菜相比粮食作物的可食部分所具有的巨大表面积,一般情况下,蔬菜比粮食作物具有更大的镉暴露,人类食用蔬菜,特别是叶菜将会引起较高的镉暴露风险^[24]。这些研究反映了镉在食物链之间迁移的一般规律,即消费者体内的镉浓度相比生产者显著提高,并构成消费者的镉暴露风险。

动物区系镉的迁移、生物活性取决于其在不同动物体内的生理生化特性,以及对动物产生毒理学影响的年龄、性别、营养水平,并且季节、年度和所处的地理位置等因素也直接影响着镉的迁移转化^[25]。一些物理因素,如温度和pH对生物区系镉的吸收具有一定影响。随着pH值的增加,镉对无脊椎动物和两栖动物幼虫的毒性增大,但植物区系镉的聚集水平随pH的下降而增加^[26]。

镉在动物体内的毒性大小取决于其在食物链之间的生物放大作用。动物体内镉富集水平随金属硫蛋白的增加而显著提高^[27],就雌性而言,有一部分沉积的镉传给卵或后代,并对后代的形态和行为方面有直接影响^[28-29]。

动物吸收的镉进入血液后,与肝脏中的金属硫蛋白结合,经过复杂的过程重新分布到肾脏,并经过肾小球的过滤排入尿液,因此肾是哺乳动物、脊椎动物镉中毒的关键器官^[16,30]。对动物镉的

吸收具有直接影响的元素主要有硒^[31],此外,钙、铁、锌、铜、蛋白质和维生素 D 也能够促进机体对镉的吸收^[16,32-33]。

镉富集水平最高的动物是甲壳类,成年甲壳类动物体内镉的浓度是海水镉浓度的 900~1 600 倍^[34]。海水中生长的大型植物和鱼类具有中等镉富集水平,其富集倍数分别是海水中镉水平的 50 倍和 100 倍^[35]。一些学者认为,镉在淡水生物食物链之间没有明显的放大作用,因此淡水生态系统中的生物相比陆地生态系统中的生物如鸟和哺乳动物对镉污染更为敏感。不仅如此,当环境温度下降和 pH 升高的情况下,无脊椎动物对镉污染尤为敏感,如蚯蚓,即使土壤孔隙中水的 pH 也会对镉的吸收起到重要作用^[36]。

镉对野生动物伤害的报道很少,也许它们很少受到镉的影响。不过陆地上生物的食物链开始于植物,食用镉超级富集植物的野生草食动物比圈养的草食动物具有更高的镉暴露水平(例如海狸),甚至镉水平超过最大许可浓度^[37]。

在食性(营养级)层次上镉呈“U”形曲线,即植物和植食性动物相对于其他以中间生物为食的动物具有较高的镉富集水平,并且一些处于中间营养级的生物因生物放大使得体内镉的本底值偏高。当然,即使同一营养级的生物,其体内镉水平也不尽相同,从机理上讲,它们取食的生物本身就在不同的营养级上。由于捕食者吞下猎物的整体,因而多数食物链中镉的迁移和积累研究,只针对内脏器官的隔浓度进行^[38],但内脏中镉含量并不能代表整个动物体内的镉水平^[39],因此以内脏器官镉富集水平估计的营养级之间镉积累的数据缺乏可信度。

3 镉的生态风险管理

目前,人类对镉的生态风险管理措施有三:一是控制镉辐射。二是利用石灰石处理污染土壤,或利用含铁蛋白的镉超积累植物,如生长在法国南部的 *Thlaspi caerulescens*,富集污染土壤中的镉达到减轻污染的目的。三是石灰石中加入过量的锌降低污泥中的 Cd Zn,借以降低农业生态系统中作物对镉的吸收^[2,40]。目前看来这些措施只是治表不治本,不过纠正了人们对镉暴露风险的曲解,即将镉的生态风险理解仅仅停留在其在食物链之间的转移和生物从污染土壤聚集的能力显然

是不够全面的。

镉暴露风险管理的科学依据只有生物监测,理由:生物监测能够指示生物组织的浓度;能够评价生物种及其捕食者种群层次上的潜在健康风险;可监测到污染对捕食者组织的感染或影响;可以考察污染在时间和空间上的动态^[25]。时间尺度上的生物监测计划设计在一个大范围的污染或者是生物区系的污染历程,而空间尺度上主要针对镉在水、陆、空的迁移规律,从水中的鱼和其他软体动物、陆地爬行动物、土壤及其生存的软体动物,再到飞禽鸟类的空间尺度考察镉污染。因为我们不可能监测到生态系统中的所有种,也不可能监测镉在整个生态系统的交互作用和功能,因此发展指示生物和生物标记是生物监测的关键所在。

镉暴露的指示生物之所以引起关注有其另外的原因,如对生物的威胁或风险,无论是普通的或者是常见种,只要是镉超常富集的物种,就可以作为镉指示生物^[41]。如贝类生物和宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)已经被作为镉空间尺度监测的指示生物^[42]。

值得一提的是镉的风险管理需要建立一些特殊生物(如水中和土壤中的软体动物)的基准值,尤其是一些特殊地域镉的危害、暴露途径和影响等生态风险评价,像海湾水域生态系统镉的风险问题^[43],如污泥作为肥料施用,是管理方面应注意的关键问题。

4 展 望

目前镉的生态学研究方面存在 2 个问题:一是镉在食物链之间迁移的研究对象往往是 1~2 个种,但报道镉的水平往往代表着一个种群(例如鱼的研究),而且有关捕食者生物放大的信息极少。将来的研究不仅需要关注生物组织的镉浓度,还必须重视动物食物中的镉含量,以及镉在不同食物链之间运动的规律。二是目前考察食物链镉生物放大的方法着眼于镉在捕食者和猎物之间的水平,但这种方法不能全面地检测镉在食物链之间的运动轨迹。如在美国新泽西州,黑鸦(*Anas rubripes*)主要以植物为食,小潜鸭(*Aythya marila*)以植物和无脊椎动物为食,鲱鱼(*L. argentatus*)是无脊椎动物和鱼类的清道夫,而燕鸥则以鱼为食^[44]。在这些复杂的食物链之间,很难准确地掌

握镉迁移的途径。因为,捕食者和猎物组织中镉的水平、生理特性还受到环境因素如温度、酸碱性等的影响,只有全面分析才能理解镉在生态系统中的功能。

镉的生态安全问题已经引起社会各界的重视,但至今人们还并不十分清楚其对生物活性的影响机理。即便是像镉暴露与人类疾病的关系目前也同样存在争论。如,以前将镉暴露引起肾病的原因归因于肾小球发育不完善而导致肾组织的早期损伤,但临床诊断仍然困难,因为还没有一种有效的血、尿监测方法能够及早发现由于镉暴露引起肾病的前兆^[45]。一些发达国家已经专门制定了镉的卫生和检疫的贸易技术壁垒,严格地限制镉含量超标的食品进口,使镉的环境问题蔓延到国际贸易和外交活动中^[46-47]。这在一方面反映了人们对镉的谨慎态度,另一方面意味着镉问题的研究和解决是学术界乃至全社会今后一个时期内关注的热点。

参考文献:

- [1] Randy L J, Michael K S. Environmental epigenomics and disease susceptibility [J]. *Nature*, 2007, 8:253-265.
- [2] Philip G, Reeves Rufus L, Chaney. Bioavailability as an issue in risk assessment and management of food cadmium: A review [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 398:13-19.
- [3] Eugenio F B. Are more restrictive food cadmium standards justifiable health safety measures or opportunistic barriers to trade? An answer from economics and public health [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 389:1-9.
- [4] Sch tzend bel A, Polle A. Plant responses to abiotic stresses: heavy metalinduced oxidative stress and protection by mycorrhization [J]. *J Experimental Botany*, 2002, 53:1351-1365.
- [5] Kovalchuk I, Titov V, Hohn B, et al. Transcriptome profiling reveals similarities and differences in plant responses to cadmium and lead [J]. *Mutation research-fundamental and molecular mechanisms of mutagenesis*, 2005, 570:149-161.
- [6] Flores-Rozas H. Cadmium inhibits mismatch repair by blocking the ATPase activity of the MSH2-MSH6 complex [J]. *Nucleic Acids Research*, 2005, 33:1410-1419.
- [7] Di Toppi L S, Gabbriellini R. Response to cadmium in higher plants [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1999, 1:105-130.
- [8] Kahle H. Response of roots of trees to heavy metals [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1993, 33:99-119.
- [9] Rodriguez R, Redman R. More than 400 million years of evolution and some plants still can't make it on their own: plant stress tolerance via fungal symbiosis [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2008, 59:1109-1114.
- [10] Jentschke G, Goldbold D L. Metal toxicity and ectomycorrhiza [J]. *Physiologia Plantarum*, 2000, 109:107-116.
- [11] Bellion M, Courbot M, Jacob C, et al. Extracellular and cellular mechanisms sustaining metal tolerance in ectomycorrhizal fungi [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2006, 254:173-181.
- [12] Bellion M, Courbot M, Jacob C, et al. Metal induction of a *Pax-illus involutus* metallothionein and its heterologous expression in *Hebeloma cylindrosporum* [J]. *New Phytologist*, 2007, 174:151-158.
- [13] Clemens S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants [J]. *Biochimie*, 2006, 88:1707-1719.
- [14] Mergeay M, Monchy S, Vallaes T, et al. *Ralstonia metallidurans*, a bacterium specifically adapted to toxic metals: towards a catalogue of metalresponsive genes [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, 27:385-410.
- [15] Wu F, Ye Z, Wu S, et al. Metal accumulation and arbuscular mycorrhizal status in metalcolous and nonmetalcolous populations of *Pteris vittata* L. and *Sedumal fredii* Hance [J]. *Planta*, 2007, 226: 1363-1378.
- [16] Cooke J A and Johnson M S. Cadmium in small mammals [C] Beyer W N, Heinz G H, Redmon-Norwood A W, editors. *Environmental Contaminants in Wildlife: Interpreting Tissue Concentrations*. Boca Raton, FL: Lewis Publ, press, 1996:251-279.
- [17] Kan C A, Meijer G A L. The risk of contamination of food with in animal feed [J]. *Anim Feed Sci Technol*, 2007, 133:84-108.
- [18] 杨居荣, 黄翌. 植物对重金属的耐性机理 [J]. *生态学杂志*, 1994, 13 (6): 20-26.
- [19] 林崎, 陈英旭, 陈怀满, 等. 小麦根际铅、镉的生态效应 [J]. *生态学报*, 2000, 20(4): 634-638.
- [20] Veltman K, Huijbregts M A J, Hendriks A J. Cadmium bioaccumulation factors for terrestrials pecies: application of mechanistic bioaccumulation model OMEGA to explain field data [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 406: 413-418.
- [21] Scheifler R, Gomot-de Vaufeury A, et al. Transfer and effects of cadmium in an experimental food chain involving the snail *Helix aspersa* and the predatory carabid beetle *Chrysocarabus splendens* [J]. *Chemosphere*, 2002, 48:571-57.
- [22] Gmbert F, Mench M, Coeurdassier M, et al. Kinetic and dynamic aspects of soil-plant-snail transfer of cadmium in the field [J]. *Environ Poll*, 2008, 152:736-745.
- [23] Millis P, Ramsey M H, John E A. Heterogeneity of cadmium concentration in soils as a source of uncertainty in plant uptake and its implications for human health risk assessment [J]. *Sci Total Environ*. 2004, 326:49-53.
- [24] Li Y, Gu X, Wang G. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China [J]. *J Environ Sci*, 2006, 8(6): 1126-1136.
- [25] Burger J and Gochfeld M. Spatial and temporal patterns in metal

- levels in eggs of common terns (*Sterna hirundo*) in New Jersey [J]. *Sci Total Environ*, 2003, 311:91-100.
- [26] Bervoets L and Blust R. Effects of pH on cadmium and zinc uptake by the midge larvae *Chironomus riparius* [J]. *Aq Toxicol*, 2000, 49:145-157.
- [27] Lecocq S, Videmann B, Berny P. Evaluation of metallothionein as a biomarker of a single and combined Cd/Cu exposure in *Dreissena polymorpha* [J]. *Environ Res*, 2004, 94:184-191.
- [28] Burger J and Gochfeld M. Metal levels in eggs of common terns (*Sterna hirundo*) in New Jersey: temporal trends from 1971—2002 [J]. *Environ Res*, 2004, 94:336-343.
- [29] Brasfield S M, Bradham K, Wells J B, et al. Development of a terrestrial vertebrate model for assessing bioavailability of cadmium in the fence lizard (*Sceloporus undulata*) and in ovo effects on hatching size and thyroid function [J]. *Chemosphere*, 2004, 54:1643-1651.
- [30] Ware G W. Cadmium[M]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 1985:25-37.
- [31] Ferrarello C N, del Rosario Fernandez, de la Campa M, et al. Speciation of metallothionein-like proteins of the mussel *Mytilus edulis* by orthogonal separation mechanisms with inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: effect of selenium administration [J]. *Acta Part B atom Spectrosc*, 2002, 57:439-449.
- [32] Akesson A, Berglund M, Schutz A, et al. Cadmium exposure in pregnancy and lactation in relation to iron status [J]. *Am J Publ Health*, 2002, 92:284-287.
- [33] Gerald C Lalor. Review of cadmium transfers from soil to humans and its health effects in the Jamaican environment [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 400:162-172.
- [34] Prager J C. Environmental contaminant reference databook, vol. 1 [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [35] Wren C D, Harris S, Harttrup N. Ecotoxicology of mercury and cadmium[C]. Hoffman D J, Rattner B A, Burton Jr G A, Cairns Jr J, editors. *Handbook of ecotoxicology* [M]. Boca Raton, FL: Lewis Publ. press, 1995:392-423.
- [36] Oste L A, Dolfing J, Ma W, et al. Cadmium uptake by earthworms as related to the availability in the soil and intestine [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2001, 20:1785-1791.
- [37] Nolet B A, Dijkstra A A, Heidecke D. Cadmium in beavers translocated from the Elbe River to the Rhine/Meuse estuary, and the possible effect on population growth rate [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1994, 27:154-161.
- [38] Burger J, Diaz-Barriga F, Marafanta E, et al. Methodologies to examine the importance of host factors in bioavailability of metals [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2003, 56:20-31.
- [39] Walker L E, Bailey L J, Shore R F. The importance of the gut and its contents in prey as a source of cadmium to predators [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2002, 21:76-80.
- [40] 王林,周启星. 农艺措施强化重金属污染土壤的植物修复[J]. *中国生态农业学报*, 2008, 16(3):772-777.
- [41] Simon L, Martin H W, Adriano D C. Chicory (*Cichorium intybus* L.) and dandelion (*Taraxacum officinale* web) as phytoindicators of cadmium contamination [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1996, 91:351-362.
- [42] Besada V, Fumega J, Vaamonde A. Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North Atlantic coast 1991—1999 [J]. *Sci Total Environ*, 2002, 288:239-253.
- [43] Hall Jr L W, Scott M C, Killen W D. Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay Watershed [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17:1172-1189.
- [44] Gochfeld M, Burger. Heavy metal concentration in the liver of three duck species: influence of species and sex [J]. *Environ Pollut*, 1987, 45:1-15.
- [45] Herreiros M A, go-Nuz S I, Sanchez-Perez E, et al. Contribution of fish consumption to heavy metals exposure in women of child-bearing age from a mediterranean country (Spain) [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 11:71-77.
- [46] Figuera E. Are more restrictive food cadmium standards justifiable health safety measures or opportunistic barriers to trade? An answer from economics and public health [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 283(1):1-9.
- [47] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27:195-226.