

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180322001

罗泽娇, 夏梦帆, 黄唯怡. 钴在土壤和植物系统中的迁移转化行为及其毒性[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(2): 81-90

Luo Z J, Xia M F, Huang W Y. The migration and transformation of cobalt in soil-plant system and its toxicity [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 81-90 (in Chinese)

钴在土壤和植物系统中的迁移转化行为及其毒性

罗泽娇*, 夏梦帆, 黄唯怡

中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074

收稿日期: 2018-03-22 录用日期: 2018-06-19

摘要: 钴是人与动植物必需的微量元素, 但土壤环境中过量的钴可通过土壤-粮食/蔬菜-人与动物等途径进入人体或动植物体内, 对其产生危害, 因此有必要了解土壤中钴的含量, 应该将钴纳入必须检测与掌控的指标。然而, 我国目前对于土壤中钴的含量却没有一个明确的评价体系, 致使无法有效地对土壤中钴的含量进行评价和管控, 从而给土壤以及人和动植物的健康都带来一定的风险。本文通过整理近 20 多年的国内外文献资料, 综述了钴的特点、应用、形态、含量、毒性、评估方法, 指出了现行对土壤中钴污染风险评估体系中存在的问题, 并提出了今后的研究方向。

关键词: 钴; 土壤; 毒性; 风险评估

文章编号: 1673-5897(2019)2-081-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

The Migration and Transformation of Cobalt in Soil-Plant System and Its Toxicity

Luo Zejiao*, Xia Mengfan, Huang Weiyi

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Received 22 March 2018 accepted 19 June 2018

Abstract: Cobalt is an essential trace element for humans, animals and plants, but excessive cobalt in soil environment is harmful to them when accumulating in their bodies through soil-grain/vegetable-human and animal chains. It is thus necessary to determine the concentration of cobalt in soil, and cobalt should be included as a priority parameter for monitoring and control. However, there is no specific evaluation system for cobalt pollution in soil in China, which could lead to ineffective evaluation and control of the cobalt concentration in soil, and thereby bring health risks to the soil, humans, animals and plants. This paper summarized the domestic and foreign literature data from the past two decades, concerning the characteristics of cobalt, its application, morphology, concentration, toxicity and evaluation methods, and pointed out the problems existing in the current risk evaluation system for cobalt pollution in soil and the perspectives for future research.

Keywords: cobalt; soil; toxicity; risk assessment

基金项目: 国家科技攻关计划(2017YFD0801005); 国家自然科学基金资助项目(41672246); 湖北省技术创新专项资助(2017ACA092, 2016ACA171)

作者简介: 罗泽娇(1970-), 女, 博士, 教授, 研究方向为土壤与地下水污染的调查、风险评价与修复等, E-mail: zjluo@cug.edu.cn

我国在2014年4月17日公布的《全国土壤污染状况调查公报》(以下简称为《公报》)中指出土壤环境状况总体不容乐观^[1],而相关报道表明实际土壤污染状况可能比预估的更为严重,全国工业企业搬迁遗留场地土壤总体状况更是触目惊心^[2]。随着土壤环境污染程度不断加深,食品安全、生态安全、人居健康环境、地下水源安全、土地资源利用及区域经济发展的稳定性都已遭到了严重威胁^[3]。为了解决土壤环境污染问题,新的全球土壤观核心“土壤安全”成为全面推行全球土壤治理的科学依据,要改善和增进土壤安全,“土壤修复”势在必行^[4-5]。而有效实施土壤修复和土壤环境管理的前提是土壤污染表征研究、摸清土壤污染分布规律、成因和态势^[2]。根据《公报》可知在土壤污染中重金属污染位居第一,在众多重金属中,人们对汞、镉、铬、铜、铅、锌、镍等已开展了大量的研究,而对钴的研究较少。钴是人体和植物所必需的微量元素之一,但高浓度的钴能明显影响植物的生长发育并使之受到毒害^[6],且不同浓度的钴可不同程度地影响人体对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育及酶的功能等^[7-8],因此钴一方面由于动植物生物生理需要而大量添加使钴能以各种方式进入到土壤环境中,使土壤钴的含量发生变化,另一方面钴的生产与使用也可使其通过污水、固废等形式进入土壤环境中。而在我国《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)里没有土壤钴含量的限值,2016年3月10日,环境保护部农业厅印发的《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》(环办科技函[2016]455号)增加了对土壤钴含量的规定,但在后期的多次征求意见稿中,钴又不再是指标之一;同期征求意见的还有《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值(试行)》(征求意见稿),建设用地土壤污染风险筛选值里却保留了对土壤钴的含量限值。由此可见,钴作为土壤常量元素,其含量的高低对农田土壤、建设用地的标准存在区别与争议,土壤钴污染的现状、毒性及评价体系等状况如何,有必要进行系统的研究与评估。为此本文综述了1989至2018年有关钴在土壤和植物系统中的迁移转化及其健康风险评估研究现状及存在问题,以供同行参考与借鉴,对土壤污染风险管控提供依据。

1 钴的土壤地球化学背景及其应用(Geochemical background of cobalt and its application)

钴(Co)元素属于元素周期表中第ⅧB族的铁系

元素,有明显的磁性。钴有-1、0、+1、+2、+3、+4、+5这7种价态,Co²⁺是其常见价态,被粘土矿物、水合铁锰氧化物所吸附^[9]。在各种矿石中,钴主要以砷化物、氧化物、硫化物矿形式存在^[9],常见的钴矿为砷钴矿和辉钴矿,并与镍、锌、铜、铅等共存。世界已探明的钴资源大约在110万吨,这些钴矿大部分是含镍红土矿,其余大部分是硫化镍铜矿和沉积铜钴矿。钴在地壳中的平均丰度为0.002%,在不同岩石中平均含量不同,如在花岗岩、玄武岩、页岩、石灰岩、砂岩中平均含量分别为0.0001%、0.0035%、0.0019%、0.00001%、0.00003%。据估算,从这些不同含量的岩石中,全球每年岩石风化释放的自然循环量钴为80 000吨,河流输送至海洋为7 400吨,而钴的每年人工开采量为22 700吨,小于自然循环量^[10]。

钴的用途广泛,被誉为战略金属,是生产高强度、耐高温、耐腐蚀合金的重要原料,可用于制造喷气发动机部件及管道压缩机透平,手提电脑和移动电话钴充电电池,还用作石油和化学加工的催化剂、油漆和油墨的干燥剂、陶瓷底漆、陶瓷、油漆和塑料颜料、磁性材料(如永磁磁铁)、耐磨材料(硬质合金切削工具)等等,因其广泛应用而产生的钴废料如高温合金、废磁性材料、废硬质合金、废电子材料、废催化剂等^[10]相应产生巨大环境压力。从我国2004年与2016年的钴用量对比(见表1)及我国近年来钴消费总量变化(见图1)来看,钴用量增长迅速,且随着新能源汽车消费的崛起,全球钴消费格局发生了巨大变化,新能源汽车钴消费量显著上升。这一产业格局的变化意味着未来新能源汽车需求增速加快将对钴需求形成强劲拉动。因此,由钴的生产、使用而带来的环境问题可想而知。

众所周知,由钴作为核心而形成的维生素B12(又叫钴胺素)是生物生长不可缺少的微量营养物质,是一种含有3价钴的多环系化合物,是目前发现的唯一含金属元素的维生素,也是唯一的一种需要肠道分泌物(内源因子)帮助才能被吸收的维生素^[19],在人体中主要生理功能是参与制造骨髓红细胞,防止恶性贫血、防止大脑神经受到破坏^[20]。自然界中的维生素B12都是微生物合成的,它是蓝绿藻、微生物、豆科植物等固氮作用所必需的^[21-24],但高等动植物不能制造维生素B12。动物一方面靠胃肠中的微生物合成,一方面靠外界添加维生素添加剂,以满足其维生素的需要,否则猪和鸡等非反刍动

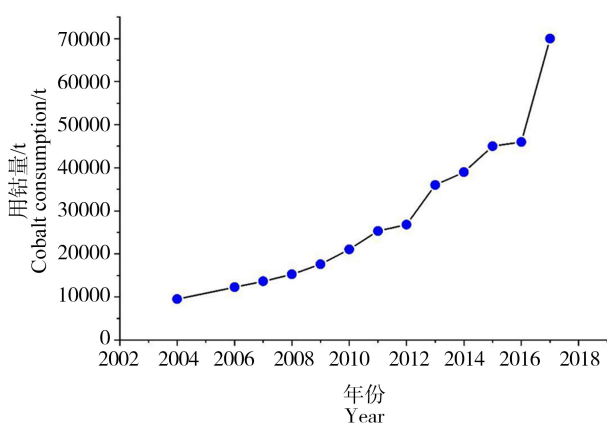


图 1 我国 2004—2017 年钴的消费总量变化^[13-18]
Fig. 1 Changes in total consumption of cobalt in China from 2004 to 2017^[13-18]

表 1 我国在 2004 年与 2016 年钴的消费结构对比
Table 1 Comparison of the consumption structure of cobalt in China between 2004 and 2016

消费领域 Consumption area	2004 年 ^[11] In 2004 ^[11]		2016 年 ^[12-13] In 2016 ^[12-13]	
	用钴量/t Cobalt content/t	比例/% Proportion /%	用钴量/t Cobalt content/t	比例/% Proportion /%
电池 Battery	4 000 ~ 4 500	50±	35 420	78
硬质合金 Carbide	1 000 ~ 1 500	12.5±	2 760	7
陶瓷玻璃 Ceramic glass	1 000	12.5±	1 380	4
磁性材料 Magnetic material	1 000±	12.5±	1 840	4
高温合金 Superalloy			1 380	3
催化剂 Catalyst	800±	10±	1 380	3
其他 Others	250 ~ 300	3±	1 840	1
总计 Total	8 050 ~ 9 050		46 000	

物会因缺乏维生素 B12 而表现出食欲不振、生长发育停滞的现象,少数猪表现出轻度的正常红细胞性贫血,严重的还影响动物的神经系统。维生素 B12 除作为维生素添加剂外,还用于食品着色剂,如火腿、香肠、冰淇淋、鱼肉酱,以及用于化妆品、肥皂、牙

膏等,另有用于厕所、冰箱、口腔等防臭及消除硫化物和醛的气味。
由此可见,因钴的生物生理需要而大量的添加使钴进入生态系统中,钴产品的大量使用也会导致钴进入到环境中,会造成土壤钴的含量变化,因此土壤钴的生物地球化学行为就值得重视。

2 土壤中的钴含量及其存在形态 (Distribution range of cobalt content in soil and its speciation)

《中国土壤元素背景值》(中国环境监测总站,1990)在 1982 年土壤调查的基础上,在全国取了 4 094 个土壤样本,分析得出我国土壤全钴的含量范围为 0.01 ~ 93.9 mg·kg⁻¹,算数平均值和几何平均值分别为 12.7 mg·kg⁻¹和 11.7 mg·kg⁻¹,其中约 95% 的土壤全钴含量范围为 4 ~ 31.2 mg·kg⁻¹^[1],我国土壤中全钴含量在地带性土类之间有规律地变化,总体表现为全钴含量从南向北和从东向西有规律下降^[2]。土壤全钴含量还呈现南方的钴含量变幅大,北方变幅小的特点,具体来说,北方土壤含钴量高,且变幅小,大部分土壤中钴含量在 12 ~ 35 mg·kg⁻¹之间;南方土壤则相反,从痕量到 200 mg·kg⁻¹^[25],原因推测是北方土壤成土母质较为均一。土壤中元素含量是成土母质和成土过程综合作用的结果^[2],因此土壤中钴的含量与母岩有很大关系,一般发育在超基性火成岩和变质生成物(如纯橄榄岩、橄榄岩、蛇纹岩等)土壤钴含量可达 100 ~ 200 mg·kg⁻¹,而发育在基性火成岩(如玄武岩、安山岩、正长岩等)上的土壤钴含量为 30 ~ 45 mg·kg⁻¹^[26]。土壤钴含量另一方面还与土壤类型有关,按土类排序为:石灰土>燥红土、水稻土、红壤、暗棕壤、紫色土、棕壤、黄壤、棕色针叶林土、亚高山草甸土、砖红壤>黄棕壤^[1]。Chary 等^[27]比较了污水灌溉土壤与天然土壤中钴含量状况,发现前者是后者的 2 ~ 4 倍。

跟其他重金属在土壤环境中的存在形态一样,钴在土壤中的形态常常根据 Tessier 五步提取法分为水溶态钴、可交换态钴、碳酸盐结合态钴、铁-锰氧化物结合态钴、有机质结合态钴和残渣态钴^[28]。从文献中报道的各种形态分布情况来看(见表 2),一般来说残渣态是钴在土壤中的主要存在状态,铁锰氧化物态钴、有机结合态钴次之,交换态和碳酸盐结合态很少。其他研究报道土壤中钴的含量与铁锰氧化物的含量有显著相关性^[8]。

3 钴在土壤和植物系统中的迁移转化 (Cobalt transportation and transformation between soil and plants system)

3.1 影响钴迁移性的因素

当外源钴进入土壤后,会通过离子交换、沉淀、螯合、氧化等作用被土壤所吸附,随后再转化为其他的形态。通常土壤的吸附能力越强,钴的迁移性就越弱。当土壤环境发生改变时,被吸附的钴会从土壤中解吸出来进入土壤溶液,进而可能进入植物体内。可见土壤的吸附能力对钴的迁移性具有重要影响。粘土矿物是土壤的重要组成部分,钴易被粘土矿物、水合铁锰氧化物所吸附^[9],因此粘土矿物含量的高低对重金属的迁移性有重要的影响^[34],蔡组聪和刘铮^[35]通过对我国主要地带性土壤对钴的吸附实验表明影响钴吸附容量的主要因素就是粘土矿物类型,按其吸附能力排序,由大到小依次为:蒙脱石>沉积泥炭土>高岭土>伊利石^[26],另外,有机质含量也会一定程度上决定钴的吸附容量。而在影响钴吸附强度的方面,土壤组分中的铁锰氧化物是主要因素,其对钴具有极强的专项吸附^[35],此观点在胡欣欣^[36]、刘素萍^[37]、陆宇^[38]的研究中都证实了,粘粒矿物和有机质对钴的吸附强度也有一定的贡献。

研究还表明,土壤钴的迁移性与土壤酸碱性、氧化还原条件、有机质含量、共存离子等有关,在酸性条件下,水溶态、交换态和碳酸盐结合态重金属有较大的可移动性,毒性最大^[9],另外,交换态钴也可能

随 pH 的下降而增加^[39]。铁锰氧化物结合态在还原条件下易溶解释放,有机结合态钴则往往与土壤有机质的含量成正相关^[31],且在氧化状态下易分解释放,转化为生物可利用态^[40]。这些移动性较强的钴离子在土壤溶液中容易与植物根系发生作用,从而增加了钴进入食物链的风险。

3.2 植物对土壤中钴的吸收

不同植物吸收钴的能力不同,对钴的富集指数在 0.01 ~ 0.1^[41],使得钴在植物体内的含量范围一般为痕量到 100 mg·kg⁻¹不等,美国的多花益果树对钴的吸收量可达 1 000 mg·kg⁻¹^[42],李天杰等^[40]发现紫云英、苦艾、野百合均对钴有较强的富集作用,但绝大部分植物中钴含量不超过 0.5 mg·kg⁻¹^[43]。植物体内钴的含量与植物种类、土壤类型和环境条件等密切相关,不同种类植物的含钴量不同,同种植物不同品系在营养学上也有一定的差异^[44],研究表明陆生植物、海生植物、双子叶植物、草本植物含钴量分别为 0.1 mg·kg⁻¹(DW)、0.25 mg·kg⁻¹(DW)、0.18 mg·kg⁻¹(DW)、0.19 mg·kg⁻¹(DW)^[26],陆宇^[38]报道豆科和禾本科植物体内钴的含量从高到低分别是油粕类>禾谷类>豆科>禾木科>饲料牧草,王菱^[45]指出豆科植物的含钴量为 0.28 ~ 1.31 mg·kg⁻¹(DW),禾本科植物含钴量为 0.08 ~ 0.26 mg·kg⁻¹(DW),粗饲料、牧草含钴量为 0.1 ~ 0.5 mg·kg⁻¹(DW)^[46]。

植物对重金属的吸收机制研究表明,一般认为土壤中重金属离子分布在根表皮和皮层组成的质外

表 2 土壤中钴的形态和结合形式

Table 2 Cobalt speciation and combinations in soil

钴的形态 Cobalt form	钴的结合形式 The binding patterns of cobalt	占土壤全钴的比例 The percentage accounting for the total cobalt in the soil
交换态 Exchange state	钴离子吸附在土壤颗粒表面等 ^[29] Cobalt ions adsorb on the surface of soil particles, etc ^[29]	0 ~ 3.66% ^[30]
铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide form	钴离子与铁锰氧化物结合 ^[29] Cobalt ions combine with Fe-Mn oxides ^[29]	14% ~ 50% ^[31-32]
有机结合态 Organic-bound form	Co ²⁺ 或 CoCO ₃ 和 CoS 在腐殖层积累 (pH 为 6 ~ 9 时和氧化还原电位(Eh)为 -300 ~ +800 mV) ^[9] Co ²⁺ or CoCO ₃ and CoS accumulate in the humus layer	略次于锰氧化物 ^[9] Slightly inferior to manganese oxides ^[9]
碳酸盐结合态 Carbonate-bound form	在碳酸盐矿物上形成的共沉淀结合态(CoCO ₃) ^[9] Coprecipitation binding state formed on carbonate minerals ^[9]	极少 ^[9] Very few ^[9]
残渣态 Residual state	钴离子在硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格内 ^[33] Cobalt ions are found in soil lattices of silicates, primary and secondary minerals ^[33]	50% 以上 ^[25,32] More than 50% ^[25,32]

体^[47],或形成磷酸盐、碳酸盐沉淀,或者与细胞壁结合^[48],再通过扩散作用进入植物根部。Espinoza 等^[49]认为植物吸收钴是一种有选择性的主动转移过程,当植物根部表面可溶态钴以叶的蒸腾作用耗竭时,土壤溶液中不稳定吸附或结晶型的钴通过扩散作用流向并消溶到根部土壤溶液中,当植物根系吸收重金属之后再向地上部分进行转移^[50]。因此,钴在植物体内钴的分布一般是地下部分>地上部分^[25],且农作物体内分布一般是根>茎、叶>壳>籽粒^[51],但有些植物吸收钴之后向其他部位转移的能力不同,导致在植物各个器官钴的含量分布也会存在一定的差异(如表 3 所示)。

4 钴的毒性及其环境质量标准(The toxicity of cobalt and its environmental quality standards)

4.1 钴的健康风险与评估标准

土壤中适量的钴会促进植物的生长发育,如蓝绿藻、微生物、豆科植物的固氮作用,但是过量的钴会使植物生长受到抑制甚至毒害,还会通过食物链进入人体内,对人的心脏、呼吸系统等造成影响^[29],过高浓度的钴可损伤心肌、胰腺及降低甲状腺浓缩碘的能力^[19]。钴对生物的毒性与浓度有关,但对于土壤中的钴来说,这仍是一个需要深入研究和探讨的领域,到目前为止尚没有定论。比如说,灌水后土壤中钴浓度为 0.3 mg·kg⁻¹时可使水稻减产 5.9%,土壤钴浓度为 1.0 mg·kg⁻¹时可使水稻减产 11.0%,为 10.0 mg·kg⁻¹时减产 97.9%^[25];土壤溶液中钴浓度为 0.10~0.27 mg·L⁻¹、1.00 mg·L⁻¹、5.90 mg·L⁻¹时,可分别对西红柿、亚麻、甜菜有毒害作用,当钴浓度为 10 mg·L⁻¹时,可使农作物死亡^[9],而另一些学者报道,土壤钴含量大于 20 mg·kg⁻¹时才会明显抑制玉米正常的生长发育^[54]。因此,在不同的国家,对土壤钴的安全限值提法不同、浓度差别较大(如表 4 所示),而且目前均采用土壤钴的全量来进行限值规定。

实际上,如同其他重金属一样,并不是土壤中的所有钴都能被植物所吸收利用,因此,有人提出根据作物的安全限值来反推计算土壤中的钴的安全限值,如罗丹^[54]以作物可食用部位含量的食品卫生标准或限量参考值推算土壤中该污染物的浓度,并通过土培试验推算作物减产时的土壤污染物浓度,与保护人体健康和保护作物免受毒害的土壤临界值进行比较,提出研究区域内采样区土壤钴的全量阈值应为 97 mg·kg⁻¹,相应有效含量为 1.7 mg·kg⁻¹。Karpustka 等^[55]研究钴对紫花、苜蓿、大麦、萝卜的毒性效

表 3 不同植物各个器官钴的含量分布
Table 3 Distribution of cobalt content in various organs of different plants

植物种类	各个器官钴的含量分布	文献出处
Plant species	Distribution of cobalt in various organs	Sources of literature
冬小麦	叶>颖壳>茎>籽粒	[52]
Winter wheat	Leaf>Glume>Stem>Grain	
蚕豆	根>茎>其他部位(豆荚、籽粒)	[53]
Broad bean	Root>Stem>Other parts (bean pod, grain)	
黄瓜	根>茎>叶	[36]
Cucumber	Root>Stem>Leaf	
水稻	根>稻草>稻壳>糙米	[36]
Rice	Root>Straw>Rice husk>Brown rice	
小麦	麦根>麦秸>麦壳>麦粒	[36]
Wheat	Wheat root>Wheat straw> Wheat hull>Wheat grain	
土豆	根>叶>茎	[54]
Potato	Root>Leaf>Stem	
包菜	根>叶>茎	[54]
Cabbage	Root>Leaf>Stem	
花椰菜	根>叶>茎	[54]
Cauliflower	Root>Leaf>Stem	
番茄	根>叶>茎>果实	[54]
Tomato	Root>Leaf>Stem>Fruit	

表 4 各国对于土壤中钴浓度的标准值
Table 4 National standard values for cobalt concentration in soil

国家	类型	浓度/(mg·kg ⁻¹)
Country	Type	Concentration /(mg·kg ⁻¹)
荷兰	土壤中钴的目标值	20 ^[54]
Netherlands	Target value of cobalt in soil	
瑞典	污染土壤指导值	30 ^[54]
Sweden	Guideline values of contaminated soil	
印度	土壤限量标准值	60~110 ^[54]
India	Limited standard value of soil	
美国	生态土壤筛选值(哺乳动物)	230(数据来自 EPA)
America	Ecological screening value of soil (mammals)	
法国	土壤敏感利用型	240 ^[54]
France	Sensitive utilization of soil	

应,通过回归分析推算得出钴的效应阈值为 $30.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Kabata-Pendias^[23] 研究土壤中元素对植物影响时认为土壤中的钴不应超过 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这样,不同作物对土壤钴的毒性响应就有区别,难以达成一个统一的土壤钴的安全限值。

4.2 钴及其化合物的毒性及风险评估

不同钴的化合物具有不同的毒性,总体来说,水溶性钴盐的毒性大于非水溶性钴盐,无机钴盐的毒性大致相同^[20]。不同化合态钴的毒理数据汇总如表5所示。

由表5从大鼠口服暴露途径下 LD_{50} 数据可知,钴及其几种常见化合物的毒性顺序是 $\text{CoCl}_2 > \text{CoF}_2 > \text{CoO} > \text{CoSO}_4 > \text{Co}(\text{NO}_3)_2 > \text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 > \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{CoCO}_3 > \text{Co} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CoS}$,可见钴的化合态形式不同,钴的毒性不同。而在我国《污染场地风险评估导则》(HJ25.3—2014)里,土壤中钴的风险评估所推荐的毒理学参数依据是单质钴(CAS 7440-48-4),但我国目前对土壤钴的测试是钴的总量,通常使用原子吸收分光光度法、X 射线荧光分析法、ICP-AES 法等^[56-61]完成测试,这些方法是无法区分土壤单

表5 钴及其常见化合物的毒性
Table 5 The toxicity of cobalt and its common compounds

名称 Name	化学式 Chemical formula	CAS 号 CAS number	毒性参数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Toxic parameters/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)					文献来源 Literature sources
			最小致死量 Minimum lethal dose	LD_{50}			TD_{LO}	
			大鼠经口 Rat oral	大鼠经口 Rat oral	小鼠皮下 Mice hypodermic	小鼠经口 Mice oral	大鼠肌肉 Rat muscle	
氯化钴 Cobalt chloride	CoCl_2	7646-79-9	-	80	-	-	-	出自 chemical book 库 (Come from chemical book)
氟化钴 Cobalt fluoride	CoF_2	10026-17-2	-	150	-	-	-	
氧化钴 Cobalt oxide	CoO	1370-96-6	-	202, 致肿瘤性 202, tumorigenicity	-	-	135	
硫酸钴 Cobalt sulfate	CoSO_4	10124-43-3	-	424	-	-	-	
硝酸钴 Cobalt nitrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	10141-05-6	-	434, 可疑人类致癌物 434, suspected human carcinogens	-	-	-	
醋酸钴 Cobalt acetate	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$	71-48-7	-	503	-	-	-	
七水合硫酸钴 Cobalt sulfate heptahydrate	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10026-24-1	-	582	-	-	-	
碳酸钴 Cobalt carbonate	CoCO_3	513-79-1	-	640	-	-	-	
钴 Cobalt	Co	7440-48-4	1 500	6 170	-	-	-	
四氯化三钴 Cobalt tetrachloride	Co_3O_4	1308-06-1	-	>5 000	-	-	-	
三氯化二钴 Cobalt trichloride	Co_2O_3	1308-04-9	-	-	2 060	-	-	
硫化钴 Cobalt sulfide	CoS	1317-42-6	-	-	-	>5 000	-	

质钴和化合态钴的含量。而由表2可知,在土壤中钴的主要存在形式并不是单质钴,单质钴的毒性难以表征土壤中不同形式钴的毒性。很多学者认为土壤中的重金属总量也不能反映其金属在土壤里的可利用态^[62-63],而有研究表明植物的生长状态与土壤中重金属有效态量之间的相关性比其与土壤总量之间的相关性更好^[64],即重金属污染土壤中重金属有效态含量更能反映污染的危害程度^[65],更能直观地传递出重金属在土壤中的迁移能力、存在状态以及植物吸收的有效性等信息。在土壤中只有少部分以水溶态和离子交换态存在,这部分在土壤中具有较大的活性,容易被植物吸收^[31],另外土壤中钴的毒性效应往往与土壤性质有很大的关系,土壤阳离子交换量和交换性钙与土壤钴毒害临界值的相关性最好^[66]。因此土壤性质、土壤中钴的存在形式等都影响土壤中钴的毒性,所以目前所使用的土壤中钴的风险评估方法值得再深入研究。

5 研究展望 (Research prospects)

随着工业的迅速发展,食品添加剂、化肥、农家肥、污泥及污水灌溉等广泛使用使越来越多的钴及其化合物通过各种方式进入土壤中,给土壤环境造成了不同程度的钴污染压力。由4.2部分可知现存的评价体系并不能准确、客观地评价出土壤钴对人和植物造成风险水平,往往会高估风险或者提出严苛的风险控制值,无疑会造成土壤环境质量过度管理,无法制定合理的土壤污染防控对策。因此,有必要建立一个可以真实客观地评价土壤钴污染的方法体系。

建立合理的土壤中钴的评价体系一方面可以从土壤中钴的可生物利用态为突破点,一般钴的可利用态包括水溶态和离子交换态,该形态的重金属元素易被植物吸收,而碳酸盐态、有机结合态和铁锰氧化物结合态由于在不同的土壤环境条件下可以被释放因此被称为潜在可利用态^[67]。因此有必要研究不同典型环境条件下土壤中可生物利用态钴的含量范围,最大程度地了解土壤中钴的最大利用可能性。另一方面根据可生物利用态钴中不同价态钴所占的比例和毒性,以毒性最强的价态的量来表征其毒性。

通讯作者简介:罗泽娇(1970—),女,博士,教授,主要从事土壤与地下水污染的调查、风险评价与修复等方面的研究。

参考文献 (References):

[1] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源

部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国土资源部, 2014

[2] 骆永明, 章海波, 涂晨, 等. 中国土壤环境与污染修复发展现状与展望[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(Z1): 115-124

Luo Y M, Zhang H B, Tu C, et al. Soil environment and pollution remediation in China: Current status and prospective research development [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(Z1): 115-124 (in Chinese)

[3] 宋昕, 林娜, 殷鹏华. 中国污染场地修复现状及产业前景分析[J]. 土壤, 2015, 47(1): 1-7

Song X, Lin N, Yin P H. Contaminated site remediation industry in China: Current state and future trends [J]. Soils, 2015, 47(1): 1-7 (in Chinese)

[4] 张旭辉, 邵前前, 丁元君, 等. 从《世界土壤资源状况报告》解读全球土壤学社会责任和发展特点及对中国土壤学研究的启示[J]. 地球科学进展, 2016, 31(10): 1012-1020

Zhang X H, Shao Q Q, Ding Y J, et al. Societal responsibility and development trends of global soil studies and the provisions for China: Lessons from the status of the 《World's Soil Resources Report》[J]. Advances in Earth Science, 2016, 31(10): 1012-1020 (in Chinese)

[5] 中国土壤学会. 土壤学学科发展报告[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2011: 20-21

Soil Science Society of China. Report on Advances in Soil Sciences [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2011: 20-21 (in Chinese)

[6] Aery A C, Jagetiya B L. Effect of cobalt treatments on dry matter production of wheat and DTPA extractable cobalt content in soils [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2002, 31: 9-10

[7] 谢洪科, 邹朝晖, 彭选明, 等. 重金属钴污染土壤的修复研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(7): 222-223

Xie H K, Zou Z H, Peng X M, et al. Research progress on remediation of heavy metal polluted soil by cobalt [J]. Modern Agricultural Sciences and Technology, 2013(7): 222-223 (in Chinese)

[8] 重金属——钴[J]. 中国有色冶金, 2005(1): 50-52

[9] 樊文华, 刘素萍. 钴的土壤化学[J]. 山西农业大学学报: 自然科学版, 2004(2): 194-198

Fan W H, Liu S P. The actually on soil chemistry of cobalt [J]. Journal of Shanxi Agricultural University: Nature Science Edition, 2004(2): 194-198 (in Chinese)

[10] 孙晓刚. 世界钴资源的分布和应用[J]. 世界有色金属, 2000(1): 38-41

Sun X G. The distribution and application of cobalt re-

- sources in the world [J]. *World Nonferrous Metals*, 2000 (1): 38-41 (in Chinese)
- [11] 王海北, 刘三平, 蒋开喜, 等. 我国钴生产和消费现状[J]. *矿冶*, 2004, 13(3): 54-56
- Wang H B, Liu S P, Jiang K X, et al. Present situation of cobalt's production and consumption in China [J]. *Mining and Metallurgy*, 2004, 13(3): 54-56 (in Chinese)
- [12] 中国产业信息网. 2017 年中国钴行业供给情况及市场需求分析预测[EB/OL]. (2017-11-20) [2018-05-14]. <http://www.chyxx.com/industry/201711/584499.html>
- [13] 中国报告网. 2017 年我国钴行业消费结构分析及下游行业对钴需求预测[EB/OL]. (2017-11-02) [2018-05-14]. <http://free.chinabaogao.com/yejin/201711/1122c63H017.html>
- [14] 国内外钴市场现状及展望[J]. *中国有色金属*, 2011(18): 62-63
- [15] 刘彬, 王银宏, 王臣, 等. 中国钴资源产业形势与对策建议[J]. *资源与产业*, 2014, 16(3): 113-119
- Liu B, Wang Y H, Wang C, et al. Situation and suggestions of China's cobalt resources industry [J]. *Resources & Industries*, 2014, 16(3): 113-119 (in Chinese)
- [16] 周艳晶, 李颖, 柳群义, 等. 中国钴需求趋势及供应问题浅析[J]. *中国矿业*, 2014, 23(12): 16-19, 41
- Zhou Y J, Li Y, Liu Q Y, et al. Analysis of cobalt demand trends and brief supply in China [J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(12): 16-19, 41 (in Chinese)
- [17] 中国报告网. 近年中国钴消费结构分析[EB/OL]. (2017-08-01) [2018-05-14]. <http://market.chinabaogao.com/yejin/0Q2Z6202017.html>
- [18] 央视财经. 中国钴消费量全球居首钴资源储量仅占全球 1% [EB/OL]. (2018-02-13) [2018-05-14]. <https://v.qq.com/x/page/p0552ektpgc.html>
- [19] 颜世铭. 钴的生理作用及其与健康的关系[J]. *广东微量元素科学*, 2008, 15(7): 19
- [20] 李洪益. 重要的微量元素钴[J]. *微量元素与健康研究*, 2004(1): 61-62
- [21] Reisenauer H M. Cobalt in nitrogen fixation by a legume [J]. *Nature*, 1960, 186: 375-403
- [22] Hole-nensen O, Gerloff G C, Skoog F. Cobalt as an essential element for blue-green algae [J]. *Physiologia Plantarum*, 1954, 7(4): 665-675
- [23] Kabata-Pendias A. Trace Element in Soils and Plants [M]. Boca Raton Florida: CRC Press, 1984: 4-5
- [24] Wilson S B, Nicholas D J D. A cobalt requirement for non-nodulated legumes and for wheat [J]. *Phytochemistry*, 1976(6): 1057-1060
- [25] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 81-83
- [26] 刘雪华. 土壤中的钴及其对植物的影响[J]. *土壤学进展*, 1991, 19(8): 9-15
- [27] Chary N S, Kamala C T, Raj D S S. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 69(3): 513-524
- [28] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particle trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-857
- [29] 赵英杰, 刘春立, 独仲德, 等. 钴在黄土中的化学形态[J]. *辐射防护*, 2000(4): 218-222
- Zhao Y J, Liu C L, Du Z D, et al. Study on chemical form of Co in loess [J]. *Radiation Protection*, 2000(4): 218-222 (in Chinese)
- [30] Bradford G R, Blair L F, Hunsaker V. Trace and major element contents of soil saturation extract [J]. *Soil Science*, 1971, 112(4): 225-230
- [31] 蔡祖聪, 刘铮. 土壤中钴的赋存形态及有效性研究[J]. *土壤*, 1989(5): 243-248
- [32] Mc Laren R G, Lawson D M, Swift R S. The forms of cobalt in soils as determined by extraction and isotopic exchange [J]. *Soil Science*, 1986, 37: 223
- [33] 刘丽娟, 段晴枫, 任丽娟, 等. 新疆某地土壤中有效态钴提取法研究[J]. *安全与环境学报*, 2015(4): 305-309
- Liu L J, Duan Q F, Ren L J, et al. Study on extraction method for available Co in the soil in an area from Xinjiang [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015(4): 305-309 (in Chinese)
- [34] 和君强, 刘代欢, 邓林, 等. 农田土壤镉生物有效性及暴露评估研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(6): 69-82
- He J Q, Liu D H, Deng L, et al. Bioavailability and exposure assessment of cadmium in farmland soil: A review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(6): 69-82 (in Chinese)
- [35] 蔡祖聪, 刘铮. 中国主要土壤对钴的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 1990, 10(3): 272-279
- Cai Z C, Liu Z. Adsorption of cobalt on soils of China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1990, 10(3): 272-279 (in Chinese)
- [36] 胡欣欣. 土壤钴、镍向植物的转移及毒害效应研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2010: 6-7
- Hu X X. Study on the transfer characteristics of cobalt and nickel from soils to plants and its toxicity to plants [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010: 6-7 (in Chinese)
- [37] 刘素萍. 石灰性土壤中钴的形态变化和钴对番茄生长发育、产量的影响[D]. 晋中: 山西农业大学, 2004: 5-6

- Liu S P. Morphological changes of cobalt in calcareous soil and its effect on tomato's growth and yield [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2004: 5-6 (in Chinese)
- [38] 陆宇. 豆科与禾本科牧草对土壤钴水平的形态与生理响应[D]. 北京: 中国农业科学院, 2008: 3-4
- Lu Y. Legume and gramineous herbage's morphological and physiological responses to soil cobalt level [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2008: 3-4 (in Chinese)
- [39] 吴庆梅, 余海, 张瑜龙, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中钴的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(29): 14159-14160
- Wu Q M, Yu H, Zhang Y L, et al. Determination of cobalt in soil by Microwave digestion-Inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40 (29): 14159-14160 (in Chinese)
- [40] 李天杰, 宫室国, 潘根兴, 等. 土壤环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 97-138
- Li T J, Gong S G, Pan G X, et al. Soil Environmental Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1995: 97-138 (in Chinese)
- [41] Reisenauer H M. Cobalt in nitrogen fixation by a legume [J]. Nature, 1960, 186: 375-403
- [42] Beeson K C, Lazar V A, Boyce S G. Some plant accumulators of the micronutrient elements [J]. Ecology, 1955, 36: 155
- [43] Young R S. Cobalt in Biology and Biochemistry [M]. London, New York, San Francisco: Academic Press, 1979: 9-10
- [44] Barry G A. Cobalt concentration in pasture species grown in several cattle grazing areas of Queensland [J]. Queensland Journal of Agricultural and Animal Science, 1984, 4(2): 73-84
- [45] 王菱. 生命科学中的微量元素[M]. 北京: 计量出版社, 1992: 67-68
- [46] 郑爱珍, 张美善, 于海秋. 植物的钴素营养[J]. 农业与科技, 1998, 6(3): 16-17
- [47] 代威. 丛枝菌根与植物共生提取钴处理土壤中钴的应用研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015: 34-35
- Dai W. Relationships of abusular mycorrhizal fungi and plant roots to uptake cobalt in cobalt contaminated soil [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015: 34-35 (in Chinese)
- [48] 罗春玲, 沈振国. 植物对重金属的吸收和分布[J]. 植物学通报, 2003(1): 59-66
- Luo C L, Shen Z G. The mechanisms of heavy metal uptake and accumulation in plants [J]. Chinese Bulletin of Botany, 2003(1): 59-66 (in Chinese)
- [49] Espinoza J E, Mc Dowell L R, Wilkinson N S, et al. Forage and soil mineral concentrations over a three-year period in a warm climate region of central Florida.II. Trace minerals [J]. Livestock Research for Rural Development, 1991, 3(1): 20-27
- [50] 王新, 周启星, 贾永锋, 等. Cd 和 Cu 在草甸棕壤-植物系统中行为特性的研究[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 838-842
- Wang X, Zhou Q X, Jia Y F, et al. Behavior characteristics of Cd and Cu in the meadow brown soil-plant system [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2005, 14 (6): 838-842 (in Chinese)
- [51] 黎承波. 重金属在土壤-植物系统中的迁移转化研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(14): 186-187
- Li C B. Research advance in the migration and transformation of heavy metals in soil-plant system [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(14): 186-187 (in Chinese)
- [52] 樊文华, 杨黎芳, 薛晓光, 等. 施钴对冬小麦产量和蛋白质含量及土壤有效钴含量的影响[J]. 土壤通报, 2005, 36(1): 92-95
- Fan W H, Yang L F, Xue X G, et al. Effect of cobalt application on yield and protein content of winter wheat and available cobalt content in soils [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(1): 92-95 (in Chinese)
- [53] 徐冬平, 王丹, 曾超, 等. 钴在蚕豆中积累与分布的动态变化[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(2): 294-298
- Xu D P, Wang D, Zeng C, et al. Dynamic changes of cobalt accumulation and distribution in broad bean [J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(2): 294-298 (in Chinese)
- [54] 罗丹. 钴、镍在土壤-植物系统中的转移规律及健康风险研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2009: 18-19
- Luo D. The transfer characteristics and health risk of cobalt and nickel in the soil-plant system [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2009: 18-19 (in Chinese)
- [55] Kapustka L A, Eskew D, Yocum J M. Plant toxicity testing to derive ecological soil screening levels for cobalt and nickel [J]. Environmental Toxicity and Chemistry, 2006, 25(3): 865-874
- [56] 张丽微, 徐玉蓉, 张微, 等. ICP-AES 法同时测定红土型镍矿中镍、钴、铁、镁研究[J]. 云南地质, 2010(3): 346-350
- Zhang L W, Xu Y R, Zhang W, et al. A study on the simultaneous testing of Ni, Co, Fe, Mg in laterite type Ni deposit with ICP-AES method [J]. Yunnan Geology, 2010

- (3): 346-350 (in Chinese)
- [57] 于明, 杜继伟. 微波消解-火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的钴、钼[J]. 黑龙江环境通报, 2014(2): 67-69, 73
- Yu M, Du J W. Determining cobalt and molybdenum in soil with microwave digestion and flame atomic absorption spectrophotometry [J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2014(2): 67-69, 73 (in Chinese)
- [58] 张继业, 李正. 火焰原子吸收测定土壤中钴微波消解优化的研究[J]. 安徽农业科学, 2014(3): 722, 769
- Zhang J Y, Li Z. Determination of microwave digestion of cobalt in soil with flame atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014(3): 722, 769 (in Chinese)
- [59] 朱万燕, 刘心同, 薛秋红, 等. X射线荧光光谱法同时测定涂料中的铅、铬、硒和钴[J]. 分析试验室, 2009(9): 95-98
- Zhu W Y, Liu X T, Xue Q H, et al. Simultaneous determination of Pb, Cr, Se, and Co in paints by XRF spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009(9): 95-98 (in Chinese)
- [60] 刁小冬. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定土壤中钴[J]. 环境科学导刊, 2014(3): 76-77
- Diao X D. Determination of cobalt in soil by microwave digestion and graphite furnace atomic absorption [J]. Environmental Science Survey, 2014(3): 76-77 (in Chinese)
- [61] 杨琳, 李雪蕾, 王相舒, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态钴[J]. 岩矿测试, 2013(5): 775-779
- Yang L, Li X L, Wang X S, et al. Determination of available cobalt in soils by flame atomic absorption spectrometry with cloud point extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013(5): 775-779 (in Chinese)
- [62] Dudka S A, Chlopecka A. Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailability in sludge-amended soil [J]. Water Air Soil Pollution, 1990, 51: 153-160
- [63] Kunito T, Saeki K, Goto S, et al. Copper and zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils [J]. Bioresource Technology, 2001, 79: 135-146
- [64] Wang X P, Shan X Q, Zhang S Z, et al. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions [J]. Chemosphere, 2004, 55: 811-822
- [65] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南经济快速发展区土壤有效态钴含量影响因素及分布特征[J]. 江西农业大学学报, 2007(6): 1043-1049
- Wan H Y, Zhou S L, Zhao Q G. Influencing factors and distributing characteristics of soil available cobalt in the region with high economy development of the south Jiangsu Province [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2007(6): 1043-1049 (in Chinese)
- [66] Micó C, Li H F, Zhao F J, et al. Use of Co speciation and soil properties to explain variation in Co toxicity to root growth of barley (*Hordeum vulgare* L.) in different soils [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 883-890
- [67] 张萌, 毋燕妮, 解静芳, 等. 太原市污灌区土壤镉存在形态与生物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3276-3283
- Zhang M, Wu Y N, Xie J F, et al. Chemical speciation and bioavailability of cadmium in sewage-irrigated farm soils in Taiyuan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3276-3283 (in Chinese) ◆