



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探

李吉宏, 聂达涛, 刘梦楠, 毛小云, 廖宗文, 陈娴

引用本文:

李吉宏, 聂达涛, 刘梦楠, 等. 广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(6): 1094–1101.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0549>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响

任心豪, 陈乔, 李锦, 贺飞, 吴思沛, 郭军康

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 119–126 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0012>

生物有机肥和生物炭对Cd和Pb污染稻田土壤修复的研究

马铁铮, 马友华, 付欢欢, 王强, 徐露露, 聂静茹, 于倩倩

农业资源与环境学报. 2015(1): 16–21 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2014.0198>

不同茶树品种吸收累积镉的差异研究

杨柳, 陈钰佩, 方丽, 石元值

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 401–410 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0336>

施加脱硫石膏对紫色土壤-水稻系统重金属累积的影响

胡翔宇, 向秋洁, 罗伯林, 尚二凤, 木志坚

农业资源与环境学报. 2018, 35(5): 459–466 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0044>

钝化材料的老化对水稻土中Cd钝化稳定性的影响

单志军, 陈勇红, 张丽, 刘岩, 焦位雄, 林大松

农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 167–175 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0218>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李吉宏, 聂达涛, 刘梦楠, 等. 广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(6): 1094–1101.

LI J H, NIE D T, LIU M N, et al. Comparison of Cd bioavailability determination methods and the risk control value of Cd for typical Cd-contaminated paddy soils in Guangdong[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(6): 1094–1101.



开放科学 OSID

广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探

李吉宏¹, 聂达涛¹, 刘梦楠¹, 毛小云^{1,2}, 廖宗文¹, 陈娴^{1*}

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 广东省生态循环农业重点实验室, 华南农业大学, 广州 510642)

摘要:为探寻适合广东省典型镉(Cd)污染稻田土壤镉生物有效性测定方法及其管控阈值,以广东韶关、清远和广州三种典型Cd污染稻田土壤为供试土壤,系统比较了四种有效Cd提取方法(CaCl₂法、HCl法、EDTA法和DTPA法)对土壤Cd的浸提能力,并分析两个品种水稻对Cd的累积吸收量与土壤有效Cd含量的相关性,探讨糙米Cd超过食品安全标准时各测定方法的风险管控值。结果表明,四种化学提取剂对土壤Cd的提取能力大小依次为0.1 mol·L⁻¹ HCl>0.05 mol·L⁻¹ EDTA>0.005 mol·L⁻¹ DTPA>0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂;外源添加条件下土壤Cd有效性高,土壤总Cd和各提取态Cd均与糙米Cd极显著相关($P<0.01$),四种有效Cd测定值与水稻Cd累积量的相关系数均超过0.9,其中CaCl₂提取态Cd与水稻Cd含量的相关性更强,但自然污染型土壤全Cd含量与水稻Cd累积量的相关性最弱;根据各方法测定值与糙米Cd相关性计算获得了广东Cd污染稻田的风险管控值。采用四种有效Cd测定方法评价广东酸性稻田土壤Cd的生物有效性优于土壤全Cd的方法,其中CaCl₂提取法测定的结果与糙米Cd含量相关性最高,进一步深入研究可确立基于0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂提取态Cd含量的稻田Cd污染风险管控阈值。

关键词:稻田土壤;镉;有效态;水稻;管控阈值

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2021)06-1094-08

doi: 10.13254/j.jare.2021.0549

Comparison of Cd bioavailability determination methods and the risk control value of Cd for typical Cd-contaminated paddy soils in Guangdong

LI Jihong¹, NIE Datar¹, LIU Mengnan¹, MAO Xiaoyun^{1,2}, LIAO Zongwen¹, CHEN Xian^{1*}

(1. The College of Natural Resources and Environmental, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Eco-circular Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: This study aimed to find a suitable method for determining the bioavailability and risk control value of cadmium (Cd) in typical Cd-contaminated paddy soils in Guangdong to provide technical support for the safe use of these paddy fields. Four available Cd extraction methods (CaCl₂, HCl, EDTA, and DTPA) were used and systematically compared for three typical Cd-contaminated paddy soil samples collected from Shaoguan(SG), Qingyuan(QY), and Guangzhou(NC) in Guangdong. Correlation analyses were performed on the Cd accumulated in the plant parts of two rice varieties and the available Cd content in soil. In addition, the risk control values of Cd were determined for each extraction method based on the food safety standard (0.2 mg·kg⁻¹) of Cd in brown rice. The results showed that the extraction capacities of the four chemical extractants for soil Cd were 0.1 mol·L⁻¹ HCl > 0.05 mol·L⁻¹ EDTA > 0.005 mol·L⁻¹ DTPA > 0.1 mol·L⁻¹

收稿日期:2021-08-22 录用日期:2021-09-28

作者简介:李吉宏(1997—),男,广东梅州人,硕士研究生,主要从事农田重金属污染防治研究。E-mail:lijihong2019@stu.scau.edu.cn

*通信作者:陈娴 E-mail:xianchen302@scau.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划课题(2018YFD0200303);广东省科技计划项目(2019B030301007)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2018YFD0200303); The Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China(2019B030301007)

CaCl₂. When Cd was artificially added, soil Cd availability was high. Both the total Cd content and available Cd content of soil were significantly correlated with the Cd content of brown rice ($P<0.01$), and the correlation coefficients between the available Cd in soil (i.e., HCl-Cd, EDTA-Cd, DTPA-Cd, and CaCl₂-Cd) and the cumulative Cd uptake by rice all exceeded 0.9, with that between CaCl₂-Cd and Cd uptake by rice being the highest. However, for the naturally polluted soils, the correlation between the total Cd content of soil and the cumulative Cd uptake by rice was weaker than that between the available Cd content of soil and Cd uptake by rice. According to the correlations between the total or available Cd contents of soil and the Cd content of brown rice, method-dependent risk control values of Cd were determined for Cd-contaminated rice fields in Guangdong. Soil available Cd, HCl-Cd, EDTA-Cd, DTPA-Cd, and CaCl₂-Cd provided better indicators of Cd bioavailability in the acidic paddy soils in Guangdong than the total Cd content of soil. Among HCl-Cd, EDTA-Cd, DTPA-Cd, and CaCl₂-Cd, CaCl₂-Cd had the strongest correlation with the Cd content of rice. Further in-depth research should be conducted on the development of pollution risk control values of Cd in paddy soils based on CaCl₂-Cd.

Keywords: paddy soil; cadmium; availability; rice; control threshold

农田Cd污染严重威胁农产品安全和人体健康^[1-4]。采用可靠的分析测试方法明确农田Cd污染程度和风险,是农业环境质量评价和修复治理的重要前提。

土壤中的Cd具有不同的赋存形态,但只有部分形态的Cd易于被植物吸收,这部分Cd称为“有效态”。有效态Cd在一定程度上比总量Cd更能代表其对作物的可供给水平,也更能反映土壤Cd的生态风险^[5-7]。我国现行土壤质量标准中Cd是以总量制定的标准值,然而,作物对Cd的吸收由土壤中Cd的生物有效性决定,单以土壤Cd总量为标准在保证农产品安全方面存在局限性^[8]。国际上,瑞士和日本等国已将有效态标准纳入土壤质量标准中,而我国针对有效态Cd含量限值的研究较少^[8-9]。土壤重金属有效态含量的测定方法中,单一提取法因简单快速而被广泛应用,其中常用的提取剂有DTPA、EDTA、HCl和CaCl₂等^[10-14]。

不同土壤Cd的有效性因成土母质、土壤性质以及污染成因等不同而具有差异,同时不同提取剂的提取机制和能力也不同,选择适合的有效Cd测定方法对于耕地的安全利用尤为重要^[14-16]。广东农田重金属污染以工业污染为主,其中韶关大宝山矿区污染和清远电子垃圾回收污染较为典型,此外集约化农场种植污染亦不能忽视^[17-19]。本研究选取广东韶关、清远和广州三种典型Cd污染型稻田土壤为研究对象,分

别以杂交稻和常规稻为供试植物,通过分析比较4种不同方法测定的土壤有效态Cd与水稻Cd吸收的相关关系,以期在广东稻田土壤修复技术效果和土壤污染风险评价提供科学方法依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:广州土(NC)取自广州华南农业大学水稻试验田;韶关土(SG)取自韶关曲江;清远土(QY)取自清远佛冈,三种土壤理化性质见表1。供试水稻品种为天优华占(粳型杂交稻)和黄华占(常规粳稻)。

对NC土进行外源添加Cd处理,外源添加的镉含量分别为1、2、4、6、10 mg·kg⁻¹(土壤依次编号为Cd1、Cd2、Cd4、Cd6和Cd10)。以CdCl₂·1/2H₂O溶液的形式加入Cd,充分混匀后,加水至土壤表面1 cm水层,待水面自然落干后,充分搅拌土壤,再加水淹没,往复循环。土壤培养60 d后种植水稻。

1.2 试验设计

1.2.1 土壤各提取态Cd含量测定

本研究采用4种方法测定8种供试土壤的有效Cd,所用有效态Cd提取剂分别为0.1 mol·L⁻¹ HCl、0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂、0.05 mol·L⁻¹ EDTA (EDTA-2Na)以及0.005 mol·L⁻¹ DTPA[0.005 mol·L⁻¹ DTPA-0.1 mol·L⁻¹ TEA(三乙醇胺)-0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂]。

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Soil physicochemical properties

土壤 Soil	pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	全氮 Total N/ (g·kg ⁻¹)	全磷 Total P/ (g·kg ⁻¹)	全钾 Total K/ (g·kg ⁻¹)	碱解氮 Alkali-hydro N/ (mg·kg ⁻¹)	有效磷 Available P/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾 Available K/ (mg·kg ⁻¹)	全Cd Total Cd/ (mg·kg ⁻¹)
NC	5.77	27.27	1.27	0.95	22.28	50.40	64.32	109.10	0.33
SG	5.86	33.31	1.46	0.63	4.57	118.07	34.96	109.53	3.49
QY	5.68	41.64	1.95	0.56	10.34	83.30	43.64	51.86	1.84

具体浸提方法: $m(\text{土}):V(\text{提取剂})=1:5$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水平振荡 2 h , $5\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后过滤。浸提液Cd含量采用石墨炉原子吸收光谱仪(日立Z-2000)测定。

1.2.2 水稻盆栽试验

试验设杂交稻和常规稻两个试验组,每个水稻品种试验组设8个处理,分别采用表1中3种土壤和外源添加Cd的5种土壤,以土壤编号为处理号,分别为SG、QY、NC、Cd1、Cd2、Cd4、Cd6、Cd10。将上述8种不同Cd含量的土分别装入塑料盆中,每盆装土 5 kg ,加入底肥(尿素、过磷酸钙和氯化钾用量分别为 $\text{N } 50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{ } 100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{K}_2\text{O } 50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)后泡水 7 d ,待用,每种处理4次重复。水稻种子用10%的过氧化氢溶液浸泡 30 min ,清水洗净后泡种 24 h 。将萌发的种子播入无污染土当中,育秧 30 d 后移栽。将水稻秧苗移栽到上述的塑料盆中,每盆3穴,每穴3株,共9株秧苗。在整个生长期,土壤保持在淹水条件下(土壤表面以上 $2\sim 3\text{ cm}$ 的水层)。此外,在分蘖期追施尿素一次($\text{N } 40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),抽穗期追施尿素和氯化钾一次($\text{N } 30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\text{K}_2\text{O } 50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

1.2.3 植物样品处理

水稻成熟后进行收获,分别对稻草(剑叶和茎)和稻谷中Cd含量进行检测。稻草于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 杀青 2 h ,随后在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘至恒质量。稻谷自然风干后,用砻谷机进行脱壳,得到稻壳和糙米。植物干样粉碎后,采用湿式消解法($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HClO}_4}=4:1$)对植物样品进行消解,消解液的Cd含量采用石墨炉原子吸收光谱仪(日立Z-2000)测定。

1.3 数据处理

使用Excel 2019对试验数据平均值、标准误差和图表进行处理和制作;使用SPSS 20.0进行数据的差异显著性分析(Duncan法)和相关性分析(Pearson法)。

2 结果与分析

2.1 不同测定方法对8种土壤有效Cd的测定结果

8种不同土壤分别采用4种浸提剂测定的Cd含量如表2所示。各提取方法在不同土壤中提取的Cd含量整体表现出 $\text{HCl}>\text{EDTA}>\text{DTPA}>\text{CaCl}_2$ 。三种原始土壤中,各提取态Cd含量均表现为 $\text{SG}>\text{QY}>\text{NC}$ 。外源添加Cd的土壤中,各提取态Cd含量随添加Cd含量的增加而增加。

四种提取剂提取土壤Cd含量占总Cd含量的比例如表3所示。在不同污染水平的同种土壤(NC、Cd1、Cd2、Cd4、Cd6和Cd10)中,HCl表现出的提取能力最强,可以提取土壤中 $73.88\%\sim 96.52\%$ 的Cd;其次为EDTA,土壤Cd的提取比例为 $59.78\%\sim 85.76\%$;而后为DTPA和 CaCl_2 ,土壤Cd的提取比例分别为 $32.84\%\sim 46.90\%$ 和 $25.43\%\sim 35.79\%$ 。此外,外源添加Cd的土壤(Cd1、Cd2、Cd4、Cd6和Cd10)中,各提取剂的提取能力均高于原始土壤(NC),这与外源部分的Cd具有较高的离子活性有关。

在不同类污染土壤(NC、SG和QY)中,各提取剂的提取能力具有相同的规律,表现为 $\text{CaCl}_2<\text{DTPA}<\text{EDTA}\approx\text{HCl}$ 。在SG土壤中提取能力最弱的 CaCl_2 亦能够提取到 44.80% 的Cd,DTPA与 CaCl_2 相当,而提取能力较强的HCl和EDTA对Cd的提取比例均超过 79% ,表明以矿区污染为特征的SG土壤中Cd具有较高的

表2 不同土壤各提取态Cd含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Extractable Cd content in different soils($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土壤 Soils	$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$	HCl-Cd	EDTA-Cd	DTPA-Cd
SG	$1.563\ 5\pm 0.137\ 9\text{c}$	$2.790\ 5\pm 0.044\ 5\text{a}$	$2.782\ 0\pm 0.159\ 8\text{a}$	$1.658\ 3\pm 0.054\ 1\text{b}$
QY	$0.360\ 5\pm 0.037\ 5\text{d}$	$0.887\ 0\pm 0.021\ 2\text{b}$	$0.965\ 5\pm 0.210\ 0\text{a}$	$0.460\ 8\pm 0.024\ 4\text{c}$
NC	$0.071\ 8\pm 0.006\ 0\text{c}$	$0.208\ 5\pm 0.018\ 4\text{a}$	$0.168\ 7\pm 0.003\ 0\text{a}$	$0.092\ 7\pm 0.046\ 5\text{b}$
Cd1	$0.390\ 1\pm 0.094\ 6\text{c}$	$1.128\ 1\pm 0.063\ 5\text{a}$	$0.958\ 6\pm 0.028\ 2\text{a}$	$0.548\ 2\pm 0.208\ 9\text{b}$
Cd2	$0.848\ 0\pm 0.175\ 9\text{d}$	$2.029\ 8\pm 0.081\ 1\text{a}$	$1.677\ 6\pm 0.051\ 6\text{b}$	$1.062\ 8\pm 0.475\ 3\text{c}$
Cd4	$1.035\ 0\pm 0.196\ 1\text{d}$	$3.581\ 8\pm 0.146\ 2\text{b}$	$3.712\ 9\pm 0.215\ 8\text{a}$	$2.011\ 0\pm 0.593\ 2\text{c}$
Cd6	$1.729\ 6\pm 0.498\ 4\text{d}$	$5.217\ 6\pm 0.326\ 4\text{a}$	$4.812\ 3\pm 0.058\ 9\text{b}$	$2.821\ 5\pm 0.870\ 6\text{c}$
Cd10	$3.276\ 4\pm 0.180\ 7\text{c}$	$9.204\ 1\pm 0.688\ 9\text{a}$	$8.363\ 1\pm 0.242\ 0\text{a}$	$5.594\ 0\pm 2.189\ 0\text{b}$

注: Cd1、Cd2、Cd4、Cd6、Cd10为NC土分别外源添加 $1、2、4、6、10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd;同行不同字母表示同一土壤不同提取剂的提取能力差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Cd1, Cd2, Cd4, Cd6, and Cd10 were NC soils with exogenous addition of $1, 2, 4, 6$ and $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd, respectively; Different letters in the same line indicate significant difference among different extractants in the same soil ($P<0.05$). The same below.

表3 不同提取态Cd占土壤总Cd的比例(%)

Table 3 The proportion of different extracted Cd to total Cd in soil(%)

土壤 Soil	CaCl ₂ -Cd	HCl-Cd	EDTA-Cd	DTPA-Cd
SG	44.80±3.95b	79.96±1.28a	79.71±4.58a	47.51±1.55b
QY	19.57±2.03c	48.16±1.15a	52.42±11.4a	25.02±1.32b
NC	25.43±2.01d	73.88±4.39a	59.78±6.54b	32.84±3.36c
Cd1	33.37±3.38d	96.52±8.87a	82.01±5.25b	46.90±4.47c
Cd2	35.79±3.15d	85.66±8.97a	70.80±4.31b	44.85±2.27c
Cd4	23.91±4.42c	82.73±5.36a	85.76±5.65a	46.45±5.53b
Cd6	27.75±3.36d	83.71±8.04a	77.21±6.49b	45.27±1.25c
Cd10	32.02±4.29d	89.94±2.11a	81.73±8.17b	54.67±2.75c

活性。然而,以电子垃圾拆解污染为特征的QY土中Cd的活性较弱,CaCl₂和DTPA只能提取到19%~25%的Cd,HCl和EDTA提取Cd含量约占总Cd的50%。

2.2 不同Cd污染土壤中水稻Cd含量

黄华占(HHZ,常规籼稻)和天优华占(TYHZ,粳型杂交稻)是本试验的供试水稻品种。图1和表4分别展示了不同土壤中种植的两种植物的糙米、稻壳、剑叶和茎的Cd含量。从表4和图1可以看出,水稻各部位Cd含量差异较大,两种水稻的各部位Cd含量大小依次为茎>剑叶>糙米>稻壳。

在不同污染水平的同种土壤中,各部位Cd含量随土壤Cd含量的增加而增加。同一土壤两个水稻品种的糙米Cd含量无显著差异(图1),表明两个水稻品种的糙米积累Cd的能力相似。然而,在Cd活性和含量均较高的SG土以及NC土中当外源添加Cd达到2 mg·kg⁻¹以上时,两个水稻品种在剑叶等部位Cd含量出现显著差异,表现为杂交稻TYHZ>常规稻HHZ。但Cd活性较低的QY土中两个水稻品种各部位Cd含

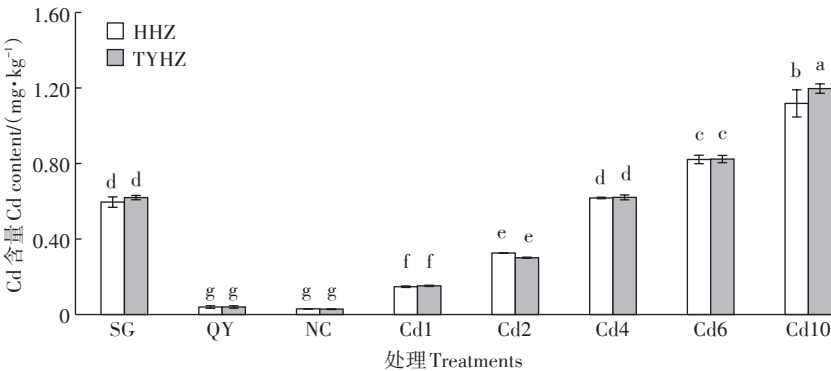
量均无显著差异(表4)。这一结果表明,尽管两个水稻品种的糙米Cd含量无显著差异,但杂交稻对Cd的吸收积累能力优于常规稻。

根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017),QY、NC和Cd1糙米平均Cd含量均未超标(0.2 mg·kg⁻¹),其他处理Cd含量为标准限值的1.6~5.6倍,其中SG处理Cd含量为标准限值的近3倍。

2.3 不同提取态Cd含量与水稻Cd含量的相关关系

2.3.1 同种土壤不同污染水平下的相关性

本试验对同种土壤不同污染水平条件(NC、Cd1、Cd2、Cd4、Cd6和Cd10)下不同提取态Cd含量和水稻Cd含量的相关关系进行分析,结果如表5所示。除稻壳Cd含量与土壤总Cd及各提取态Cd含量呈显著相关($P<0.05$)外,糙米、剑叶和茎Cd含量与土壤总Cd及各提取态Cd含量均呈极显著相关($P<0.01$)。水稻各部位Cd含量与土壤总Cd含量的相关系数均大于水稻Cd含量与不同提取态Cd含量的相关系数。水稻不同部位Cd含量与各提取态Cd含量的相关系数



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)

The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$)

图1 不同处理糙米Cd含量

Figure 1 Cd content in brown rice under different treatments

表4 水稻不同部位Cd含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 4 Cd content in rice each parts($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土壤 Soil	稻壳 Husk		剑叶 Flag leaf		茎 Stem	
	HHZ	TYHZ	HHZ	TYHZ	HHZ	TYHZ
SG	0.123 3±0.008 4e	0.125 4±0.004 6e	0.486 7±0.066 8f	0.596 0±0.022 5e	1.227 3±0.034 9de	1.266 2±0.063 5d
QY	0.027 2±0.003 1i	0.025 2±0.004 4i	0.101 3±0.012 1i	0.115 8±0.028 1i	0.235 4±0.009 7i	0.236 9±0.032 0i
NC	0.027 5±0.003 1i	0.028 9±0.001 5i	0.067 7±0.006 2i	0.080 5±0.005 9i	0.104 7±0.008 9j	0.101 5±0.010 0j
Cd1	0.051 2±0.001 3h	0.052 6±0.001 7h	0.224 9±0.002 4h	0.227 1±0.008 7h	0.402 2±0.017 3h	0.425 9±0.017 8h
Cd2	0.102 1±0.005 4g	0.114 7±0.005 9f	0.216 8±0.013 3h	0.358 3±0.007 2g	0.885 5±0.021 0g	0.924 4±0.042 0g
Cd4	0.140 8±0.004 6d	0.143 3±0.003 3d	0.416 9±0.012 1g	0.485 3±0.011 6f	1.008 8±0.095 2f	1.159 8±0.127 4e
Cd6	0.157 9±0.006 4c	0.164 3±0.003 7b	0.715 6±0.050 8d	0.786 1±0.082 6c	1.292 5±0.038 9d	1.440 6±0.023 5c
Cd10	0.176 1±0.004 2a	0.181 4±0.002 2a	0.883 2±0.014 4b	1.272 5±0.133 6a	1.757 6±0.040 3b	1.957 1±0.047 1a

注:水稻同一部位不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: The different lowercase letters for the same part of rice indicate significant differences among treatments ($P<0.05$).

表5 相同土壤不同污染水平下各提取态Cd含量与水稻Cd含量的相关系数(r)

Table 5 Correlation coefficients between Cd content of different extraction state and Cd content in rice under different pollution levels(r)

水稻品种 Rice varieties	部位 Part	总Cd Total-Cd	CaCl_2 -Cd	HCl-Cd	EDTA-Cd	DTPA-Cd
HHZ	糙米	0.987**	0.957**	0.978**	0.985**	0.965**
	稻壳	0.917*	0.871*	0.898*	0.912*	0.876*
	剑叶	0.976**	0.951**	0.970**	0.971**	0.955**
	茎	0.964**	0.950**	0.957**	0.957**	0.943**
TYHZ	糙米	0.994**	0.967**	0.987**	0.993**	0.977**
	稻壳	0.906*	0.864*	0.887*	0.898*	0.864*
	剑叶	0.996**	0.996**	0.997**	0.991**	0.994**
	茎	0.969**	0.949**	0.960**	0.963**	0.946**

注: *和**分别表示在0.05和0.01水平上显著相关。下同。

Note: *and ** indicate significantly correlated at 0.05 and 0.01 levels, respectively. The same below.

有所不同:两个水稻品种均表现为糙米Cd与EDTA-Cd的相关系数最大,稻壳Cd与EDTA-Cd的相关系数最大,茎Cd与EDTA-Cd的相关系数最大;但HHZ剑叶Cd与EDTA-Cd的相关系数最大,而TYHZ的剑叶Cd含量则与HCl-Cd的相关性最强。上述结果表明,在同种土壤外源添加Cd不同污染水平条件下,土壤总Cd与水稻Cd吸收具有较强的相关性,而在各提取方法中,EDTA提取态Cd与水稻Cd的相关性最强,之后依次是HCL、DTPA和 CaCl_2 。

2.3.2 不同类型土壤的相关性

表6是不同种土壤(NC、SG、QY)中各提取态Cd与水稻各部位Cd的相关系数。从表6可以看出,仅有茎部的Cd含量与 CaCl_2 提取态Cd显著相关($P<0.05$),其他不同提取态Cd含量与水稻其他部位Cd含量的相关性不显著。从相关系数的分析结果来看,土壤总Cd含量与水稻各部位Cd含量的相关系数最小。

在4种浸提测定方法中,水稻各部位Cd与 CaCl_2 提取态Cd的相关系数均高于其他三种提取态Cd。上述分析结果表明,对于不同土壤而言,总Cd与水稻Cd的相关性较各提取态Cd弱,说明对于自然污染土壤而言,采用土壤Cd总量来评价农产品安全风险的准确性低于采用有效态评价;在各有效态测定方法中, CaCl_2 提取态Cd与水稻Cd吸收积累的相关性最强,之后依次是DTPA、HCl和EDTA。

2.3.3 土壤各提取态Cd的管控阈值

根据各提取态Cd与糙米Cd的相关性可建立线性方程,推知当糙米Cd含量为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时土壤各提取态Cd的阈值(表7)。与不同污染水平相比,不同类型土壤各提取态Cd含量的阈值均较低,而总Cd的阈值较高,这与不同自然源土壤的Cd活性差异有关。此外,由于两个水稻品种糙米Cd含量差异不明显,因此得出的各阈值结果接近。结果表明,糙米Cd限值

表6 不同类型土壤中各提取态Cd含量与水稻Cd含量的相关系数(*r*)

Table 6 Correlation coefficients between Cd content of different extraction state and Cd content in rice(*r*) under different natural soil

水稻品种 Rice varieties	部位 Part	总Cd Total-Cd	CaCl ₂ -Cd	HCl-Cd	EDTA-Cd	DTPA-Cd
HHZ	糙米	0.885	0.986	0.971	0.959	0.978
	稻壳 Husk	0.877	0.983	0.967	0.954	0.974
	剑叶	0.911	0.994	0.983	0.974	0.988
	茎	0.924	0.997*	0.989	0.981	0.993
TYHZ	糙米	0.886	0.986	0.971	0.96	0.978
	稻壳	0.862	0.977	0.958	0.944	0.966
	剑叶	0.906	0.993	0.981	0.971	0.986
	茎	0.924	0.997*	0.989	0.981	0.993

表7 不同提取方法与糙米Cd含量的线性关系

Table 7 Linear relationship between different extraction methods and Cd content in brown rice

水稻品种 Rice varieties	提取方法 Extraction methods	相同土壤不同污染水平 Different pollution levels			不同类型土壤 Different natural soil		
		线性方程 Linear equation	<i>R</i> ²	<i>x</i> =0.2 <i>y</i> 阈值 <i>y</i> threshold	线性方程 Linear equation	<i>R</i> ²	<i>x</i> =0.2 <i>y</i> 阈值 <i>y</i> threshold
HHZ	CaCl ₂	<i>y</i> =2.637 4 <i>x</i> -0.122 6	0.915 6	0.404 9	<i>y</i> =2.405 2 <i>x</i> +0.131 0	0.971 8	0.612 0
	HCl	<i>y</i> =7.676 1 <i>x</i> -0.360 9	0.956 1	1.174 3	<i>y</i> =4.008 0 <i>x</i> +0.405 0	0.942 9	1.206 6
	EDTA	<i>y</i> =7.130 1 <i>x</i> -0.361 4	0.969 8	1.064 6	<i>y</i> =3.961 2 <i>x</i> +0.425 5	0.919 8	1.217 7
	DTPA	<i>y</i> =4.632 2 <i>x</i> -0.345 4	0.931 7	0.581 0	<i>y</i> =2.467 8 <i>x</i> +0.189 1	0.955 8	0.682 7
	总Cd	<i>y</i> =8.714 3 <i>x</i> -0.350 5	0.974 7	1.392 4	<i>y</i> =4.311 5 <i>x</i> +0.930 6	0.784 1	1.792 9
TYHZ	CaCl ₂	<i>y</i> =2.511 7 <i>x</i> -0.084 5	0.935 5	0.417 8	<i>y</i> =2.305 7 <i>x</i> +0.135 3	0.972 4	0.596 4
	HCl	<i>y</i> =7.297 2 <i>x</i> -0.243 1	0.973 5	1.216 3	<i>y</i> =3.842 8 <i>x</i> +0.412 1	0.943 7	1.180 7
	EDTA	<i>y</i> =6.771 0 <i>x</i> -0.249 3	0.985 4	1.104 9	<i>y</i> =3.798 2 <i>x</i> +0.432 4	0.920 8	1.192 0
	DTPA	<i>y</i> =4.417 1 <i>x</i> -0.281 4	0.954 5	0.602 0	<i>y</i> =2.365 9 <i>x</i> +0.193 5	0.956 5	0.666 7
	总Cd	<i>y</i> =8.262 5 <i>x</i> -0.205 5	0.987 3	1.447 0	<i>y</i> =4.135 9 <i>x</i> +0.937 7	0.785 6	1.764 9

注:线性方程中*x*代表糙米Cd含量,mg·kg⁻¹; *y*代表提取态Cd含量,mg·kg⁻¹。
Note: *x* - Cd content in brown rice, mg·kg⁻¹; *y* - extractable Cd content, mg·kg⁻¹.

为0.2 mg·kg⁻¹时,土壤各提取态Cd阈值如下:CaCl₂-Cd为0.596 4 mg·kg⁻¹、HCl-Cd为1.180 7 mg·kg⁻¹、EDTA-Cd为1.192 0 mg·kg⁻¹、DTPA-Cd为0.666 7 mg·kg⁻¹、总Cd为1.764 9 mg·kg⁻¹。

3 讨论

适宜的评价方法需要对提取能力和提取量与作物吸收量之间的相关程度等方面进行考虑^[20]。不同提取方法在提取机制上的差异使得提取能力不同,络合剂有较强的提取能力,可对难溶性有机质、氧化物以及次生黏土矿物中的金属进行提取^[10,21]。DTPA提取法可减少碳酸盐的溶解,减少Ca²⁺对其他金属离子的置换,因此适用于中性或石灰性土壤^[10,22]。稀酸提取剂有较强的酸性,对除硅酸盐外的其他物质有较强的腐蚀性^[23],因此对土壤Cd具有较强的提取能力。中性盐提取剂主要是通过离子交换作用置换出土壤

中的可交换性Cd²⁺,提取的Cd的形态为水溶态和可交换态,因此提取能力较弱。BAKIRCIOGLU等^[24]对5种提取剂(HCl、EDTA、DTPA、CaCl₂和水)进行比较,结果表明各提取剂的提取能力大小依次为HCl>EDTA>DTPA>CaCl₂>水。在熊婕等^[14]的研究中也有相似的结果,HCl和EDTA对土壤Cd均有较强的提取能力,无机盐提取剂的提取能力则较弱,但CaCl₂是4种无机盐提取剂中提取能力最强的。本研究结果得出相似的结论,总体上各提取剂对Cd的提取能力表现为HCl>EDTA>DTPA>CaCl₂。值得注意的是,提取剂的提取能力太强可能导致土壤有效Cd被高估^[14],在本研究中,HCl提取法和EDTA提取法对SG土提取了超过80%的Cd,进一步证实了这两种方法存在的缺陷。

本研究通过外源添加不同浓度Cd来实现同种土壤不同污染水平,结果(表5)显示,水稻Cd与土壤总Cd以及各提取态Cd均表现出良好的相关性,其中与

总Cd的相关性最强,各提取方法中的相关系数依次为 $\text{HCl} > \text{EDTA} > \text{DTPA} > \text{CaCl}_2$ 。邢维芹等^[25]的研究发现氯化物对土壤有活化作用,氯离子可与Cd形成络合物,将Cd由固相移到液相,增加土壤Cd的迁移性和溶解性。有研究发现以水溶性Cd盐形式加入的Cd在土壤中主要以离子交换态及碳酸盐结合态存在,具有较强的生物有效性^[26-27]。各提取剂对外源添加Cd污染土中的Cd有更强的提取能力,而且水稻Cd与土壤总Cd及各提取态Cd间均具有较高的相关性。然而,在三种不同污染源类型的自然污染土壤中,水稻Cd吸收累积量与各提取态Cd的相关性均优于总Cd,说明针对自然污染土壤采用有效态Cd评价其生物安全风险更适合,其中 CaCl_2 提取态Cd的表现最好。上述结果说明自然污染土壤的Cd形态更复杂,因而总Cd与水稻Cd吸收累积量的相关性不显著^[8,12,28]。植物吸收Cd的主要形态是水溶态和交换态^[6-7], CaCl_2 主要对土壤中水溶态和交换态的Cd进行提取,因此本研究中 CaCl_2 提取态Cd与水稻Cd的相关性较高,是适合广东典型Cd污染酸性稻田土壤安全风险评估的方法。

本研究以糙米Cd含量 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为限值得到的总Cd阈值为 $1.7649 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),pH在5.5至6.5之间的土壤Cd风险管制值为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本研究成果土壤总Cd阈值低于土壤标准的风险管制值,仍然在同一水平上。总Cd含量与糙米Cd含量相关性系数(表5)小于4种有效态,说明采用土壤有效Cd含量评估稻田Cd污染对食品安全的环境风险更科学,但我国农用地安全标准缺乏土壤有效Cd的标准值^[8,29],因此深入研究耕地土壤有效Cd的安全阈值对指导农业安全生产具有重要意义。本研究以糙米Cd含量 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为限值得到的 CaCl_2 -Cd阈值为 $0.5964 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这一结果与熊婕等^[14]研究得到的阈值 $0.41 \sim 0.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 接近。土壤有效态Cd的测定过程相比总Cd更简捷,进一步深入研究可确立针对广东典型Cd污染土壤基于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取态Cd含量的稻田Cd污染风险管控阈值。

4 结论

(1)在外源添加Cd条件下,土壤总Cd及4种有效Cd含量与糙米和稻草(剑叶、茎)Cd含量均呈极显著相关,但韶关、清远、广州3类典型Cd污染土壤中总Cd及有效Cd含量与水稻Cd累积量的相关性不显著。

(2)4种不同提取方法测定的广东典型Cd污染稻田土壤有效Cd含量与2个水稻品种的糙米和稻草(剑叶、茎)Cd含量的相关系数均超过0.95,线性回归方程的 R^2 值均在0.91以上,其中 CaCl_2 提取态Cd含量与水稻Cd累积量相关性最高,远高于土壤全Cd含量与水稻Cd累积量相关性,具有作为广东酸性稻田土壤Cd污染风险评估方法的潜力。

参考文献

- [1] LI H, LUO N, LI Y W, et al. Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 622–630.
- [2] 黄道友, 朱奇宏, 朱捍华, 等. 重金属污染耕地农业安全利用研究进展与展望[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(6): 1030–1043. HUANG D Y, ZHU Q H, ZHU H H, et al. Advances and prospects of safety agro-utilization of heavy metal contaminated farmland soil[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2018, 39(6): 1030–1043.
- [3] WANG P, CHEN H P, KOPITKE P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety[J]. *Environmental pollution*, 2019, 249: 1038–1048.
- [4] 曾晓舵, 王向琴, 涂新红, 等. 农田土壤重金属污染阻控技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2019, 28(9): 1900–1906. ZENG X D, WANG X Q, TU X H, et al. Research progress on speciation and physiological control of heavy metal in soil-plant system[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(9): 1900–1906.
- [5] LIU B L, MO C H, ZHANG Y M. Using cadmium bioavailability to simultaneously predict its accumulation in crop grains and the bioaccessibility in soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 665: 246–252.
- [6] SAKAN S, POPOVIĆ A, ŠKRIVANJ S, et al. Comparison of single extraction procedures and the application of an index for the assessment of heavy metal bioavailability in river sediments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(21): 21485–21500.
- [7] 周启星, 滕涌, 展思辉, 等. 土壤环境基准/标准研究需要解决的基础性问题[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(1): 1–14. ZHOU Q X, TENG Y, ZHAN S H, et al. Fundamental problems to be solved in research on soil-environmental criteria/standards[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(1): 1–14.
- [8] 赵晓军, 陆泗进, 许人骥, 等. 土壤重金属镉标准值差异比较研究与建议[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1491–1497. ZHAO X J, LU S J, XU R J. Soil heavy metal cadmium standard limit and range of background value research[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4): 1491–1497.
- [9] 张云慧, 杜平, 何赢, 等. 基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法[J]. 环境科学, 2019, 40(9): 4262–4269. ZHANG Y H, DU P, HE Y, et al. Derivation of the thresholds of available concentrations of heavy metals in soil based on agricultural product safety[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 4262–4269.
- [10] FENG, M, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. Comparison of a rhizo-

- sphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(7):939-949.
- [11] QASIM B, MOTELICA-HEINO M, JOUSSEIN E, et al. Potentially toxic element phytoavailability assessment in Technosols from former smelting and mining areas[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8):5961-5974.
- [12] 杨洁, 瞿攀, 王金生, 等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(2):217-223. YANG J, QU P, WANG J S, et al. Review on analysis methods of bio-availability of heavy metals in soil and its influence factors[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(2):217-223.
- [13] KORZENIOWSKA J, STANISLAWSKA-GLUBIAK E. Proposal of new convenient extractant for assessing phytoavailability of heavy metals in contaminated sandy soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(17):14857-14866.
- [14] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(1):170-177. XIONG J, ZHU Q H, HUANG D Y, et al. Comparison of single extraction methods for assessing Cd availability in paddy soils in south China[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2018, 39(1):170-177.
- [15] MILICEVIC T, RELIC D, SKRIVANJ S, et al. Assessment of major and trace element bioavailability in vineyard soil applying different single extraction procedures and pseudo-total digestion[J]. *Chemosphere*, 2017, 171:284-293.
- [16] WU Y, WANG S L, NING X, et al. A promising amendment for the immobilization of heavy metal (loid)s in agricultural soil, northwest China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(6):2273-2286.
- [17] 罗小玲, 郭庆荣, 谢志宜, 等. 珠江三角洲地区典型农村土壤重金属污染现状分析[J]. 生态环境学报, 2014, 23(3):485-489. LUO X L, GUO Q R, XIE Z Y, et al. Study on heavy metal pollution in typical rural soils in Pearl River Delta area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(3):485-489.
- [18] WU W C, WU Y X, WU J H, et al. Regional risk assessment of trace elements in farmland soils associated with improper E-waste recycling activities in southern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 192:112-119.
- [19] HUANG J J, WANG Y, XU L Y, et al. Cumulative risk assessment for an urban agglomeration based on a relative risk model and multi-media fugacity model: A case study in Guangdong Province, China[J]. *Environmental Impact Assessment Review*, 2021, 91:106637.
- [20] 陈莹, 刘汉燚, 刘娜, 等. 农地土壤重金属Pb和Cd有效性测定方法的筛选与评价[J]. 环境科学, 2021, 42(7):3494-3506. CHEN Y, LIU H Y, LIU N, et al. Screening and evaluation of the methods for the determination of the available lead (Pb) and cadmium (Cd) in farmland Soil[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7):3494-3506.
- [21] LABANOWSKI J, MONNA F, BERMOND A, et al. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3):693-701.
- [22] WU J H, SONG Q M, ZHOU J Y, et al. Cadmium threshold for acidic and multi-metal contaminated soil according to *Oryza sativa* L. cadmium accumulation: Influential factors and prediction model[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208:111420.
- [23] KORZENIOWSKA J, STANISLAWSKA-GLUBIAK E. Comparison of 1 M HCl and Mehlich 3 for assessment of the micronutrient status of Polish soils in the context of winter wheat nutritional demands[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2015, 46(10):1263-1277.
- [24] BAKLRCIOGLU D, KURTULUS Y B, JBAR H. Comparison of extraction procedures for assessing soil metal bioavailability of to wheat grains[J]. *Clean - Soil, Air, Water*, 2011, 39(8):728-734.
- [25] 邢维芹, 陈小亚, 毛凯, 等. 石灰性污染土壤中重金属镉、铅的活化研究[J]. 土壤通报, 2021, 52(1):185-191. XING W Q, CHEN X Y, MAO K, et al. Activation of heavy metals Cd and Pb in contaminated calcareous soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(1):185-191.
- [26] 吴启堂. 土壤重金属的生物有效性和环境质量标准[J]. 热带亚热带土壤科学, 1992(1):45-53. WU Q T. Bioavailability and environmental quality guidelines of soil heavy metals[J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1992(1):45-53.
- [27] 石含之, 吴志超, 王旭, 等. 土壤外源镉老化过程中形态变化及影响因素[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(6):1360-1367. SHI H Z, WU Z C, WANG X, et al. Changes of chemical forms and influencing factors of soil exogenous cadmium during the aging process[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Science*, 2019, 35(6):1360-1367.
- [28] 颜惠君, 王伯勋, 唐仲, 等. 田间水肥管理措施及石灰施用对水稻Cd As 积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1448-1455. YAN H J, WANG B X, TANG Z, et al. Effects of water management and fertilizer application on cadmium and arsenic accumulation in rice plants under filed condition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1448-1455.
- [29] 王祖光, 周其文, 赵玉杰, 等. 土壤筛选值在镉污染稻米产地环境评价与分类适用性探讨[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10):2328-2337. WANG Z G, ZHOU Q W, ZHAO Y J, et al. Applicability of risk screening values for soil contamination of agricultural land in evaluation and classification of cadmium-contaminated rice producing areas[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10):2328-2337.