农业环境科学学报
JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE
中文核心期刊/CSCD
请通过网上投稿系统投稿
网址：http://www.aes.org.cn

土壤有效态镉与稻米镉污染风险广东案例研究

陈灿明， 卫泽斌， 彭建兵， 吴启堂

引用本文:
陈灿明, 卫泽斌, 彭建兵, 等. 土壤有效态镉与稻米镉污染风险广东案例研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 295-303.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1092

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

DGT和化学提取法评价贵州赫章土法炼锌区污染土壤中镉的植物吸收有效性
高慧, 宋静, 吕明超, 张厦, 张强, 刘灵飞, 龙健
农业环境科学学报. 2017, 36(10): 1992-1999 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0473

不同土壤调理剂对镉污染水稻田控镉效应研究
李心, 林大松, 刘岩, 焦位雄, 张丽
农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1511-1520 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0802

南方典型稻区稻米镉累积量的预测模型研究
熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 朱捍华, 许超, 王帅, 王辉
农业环境科学学报. 2019, 38(1): 22-28 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0201

基于梯度扩散薄膜技术评估稻田土壤中镉的生物有效性
刘小莲, 杜平, 陈娟, 任杰, 刘继东, 韩雷, 吴明红
农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2429-2437 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0829

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
王祖光, 周其文, 赵玉杰, 刘潇威, 张铁亮, 王夏晖, 李志涛
农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2328-2337 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0167

关注微信公众号，获得更多资讯信息

陈灿明, 卫泽斌, 彭建兵, 等. 土壤有效态镉与稻米镉污染风险广东案例研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 295-303.
CHEN C M, WEI Z B, PENG J B, et al. Risk assessment of cadmium contamination of rice using soil available cadmium in paddy fields: Case studies of Guangdong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(2): 295-303.

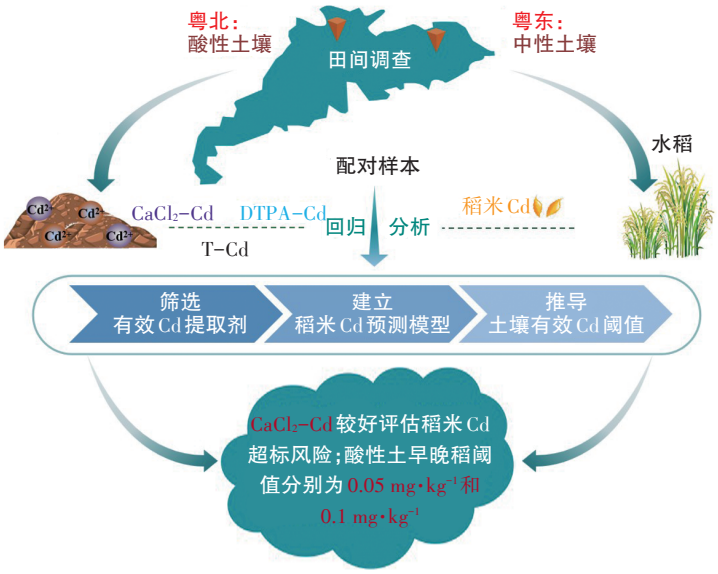
开放科学 OSID

土壤有效态镉与稻米镉污染风险广东案例研究

陈灿明[1], 卫泽斌[1], 彭建兵[2], 吴启堂[1,2*]

(1.华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2.广东东升实业集团有限公司华农-东升生态环境修复联合研发中心, 广州 510440)

摘　要: 为了科学评估土壤镉(Cd)污染造成的稻米Cd超标风险,以广东省韶关市(酸性土壤)和汕头市(中性土壤)Cd污染稻田为研究对象,对土壤与稻米配对样品进行回归分析,比较了两种提取剂($CaCl_2$和DTPA)对土壤Cd的提取能力以及对稻米Cd含量的反映能力,以探讨适用于不同pH土壤的有效态Cd提取方法,建立最佳稻米Cd累积预测模型,并推导出土壤有效态Cd的风险阈值。结果表明:$CaCl_2$提取剂对Cd的提取能力小于DTPA;两种提取剂对酸性土壤Cd的提取能力显著高于近中性土壤。与土壤全Cd相比,有效态Cd含量可更好地预测稻米Cd含量。$CaCl_2$提取剂适用于全部试验区的酸性、中性土壤;DTPA适用于汕头市中性土壤,但不适用于韶关市酸性土壤。利用$CaCl_2$-Cd进行线性方程拟合,得到了最佳的稻米Cd预测模型。韶关市的早稻、晚稻预测模型各包含20个水稻品种,其土壤$CaCl_2$-Cd阈值分别约为0.10 mg·kg^{-1}和0.05 mg·kg^{-1}。研究表明,基于$CaCl_2$-Cd的稻米Cd预测方法和阈值可指导广东省Cd污染稻田安全利用,并对其他酸性土Cd污染区具有参考意义。



关键词: 稻米;镉;有效态镉;提取剂;污染风险;预测

中图分类号: X53　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1672-2043(2022)02-0295-09　　doi:10.11654/jaes.2021-1092

Risk assessment of cadmium contamination of rice using soil available cadmium in paddy fields: Case studies of Guangdong Province, China

CHEN Canming[1], WEI Zebin[1], PENG Jianbing[2], WU Qitang[1,2*]

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Dongsheng Industrial Group Co. Ltd. & South China Agricultural University - Dongsheng Joint Research and Development Center of

收稿日期: 2021-09-24　　**录用日期:** 2021-12-17

作者简介: 陈灿明(1995—),男,广东肇庆人,博士研究生,从事农田镉污染评价与修复研究。E-mail:1304392141@qq.com
***通信作者:** 吴启堂　E-mail:wuqitang@scau.edu.cn

基金项目: 广东省特支计划本土创新团队项目(2019BT02L218);广东省农业厅农业科技创新及推广体系建设项目(2020KJ262)

Project supported: Local Innovation and Entrepreneurship Team Project of Guangdong Special Support Program, China (2019BT02L218); Agricultural Science and Technology Innovation and Extension Project of Guangdong Agricultural Department (2020KJ262)

Ecological Environment Remediation, Guangzhou 510440, China)

Abstract: Rice(*Oryza sativa* L.) is a staple crop in China and has the potential for high accumulation of cadmium(Cd). The Cd in rice can enter the human body through food chain, posing a great threat to human health. To evaluate the Cd contamination risk of rice and safeguard the food safety, the present study was carried out to compare the ability of different extractants to extract available Cd from soil and the ability to reflect Cd content in rice, to establish the best prediction model for Cd accumulation in rice grain and to deduce the risk threshold of soil available Cd. Cd contaminated paddy fields in Shaoguan and Shantou, Guangdong Province, were selected to represent the acid soil region and the neutral soil region, respectively. The paired samples of soil and rice were taken to analyze their Cd content. The results showed that the extraction ability of $CaCl_2$ was lower than that of DTPA for the same soil, and both extractants extracted more Cd from acid soils than from neutral soils. Compared with the total Cd, available Cd index had a better ability to predict Cd content in rice grain. $CaCl_2$ was suitable for the extraction of available Cd from acidic and neutral soils from both regions, while DTPA was only suitable for neutral soils from Shantou but not for acidic soils from Shaoguan. The best prediction models of Cd content in rice were obtained using $CaCl_2$-Cd to fit the linear regression with rice Cd. Based on the calculation of the models, the soil $CaCl_2$-Cd thresholds for Shaoguan early rice(20 cultivars) and late rice(20 cultivars) were about 0.10 mg·kg^{-1} and 0.05 mg·kg^{-1}, respectively. This study indicates that the prediction method and threshold of rice cadmium based on $CaCl_2$-Cd can guide the safe utilization of Cd contaminated paddy fields in Guangdong Province and serve as a relevant reference for other Cd contaminated areas with acid soils.

Keywords: brown rice; cadmium; available cadmium; extractant; pollution risk; prediction

根据近年来的文献报道[1]和《全国土壤污染状况调查公报》可知,我国重金属超标土壤分布广泛,尤以南方最为严重,其中,我国Cd污染土壤点位超标率达7%。水稻是我国主要粮食作物之一,具有较强的富Cd特性[2]。我国目前约有1/10的稻米Cd含量超出国家食品安全标准(GB 2672—2017)的限值(0.2 mg·kg^{-1})[3],对人类健康构成极大威胁。因此,控制稻田Cd污染、实现粮食安全生产引起了广泛关注,稻田Cd污染评价与稻米Cd含量预测也成为了当今的研究热点。

有研究表明,采用土壤Cd总量来预判稻米Cd污染情况会产生30%~80%的误判率[4],直接采用土壤Cd全量进行评估很难准确预警稻米的实际污染情况[5]。有学者通过多元回归分析以全Cd含量融合土壤环境因子预测稻米Cd含量[6],但模型参数复杂,很难推广应用。随着对重金属Cd研究的日益深入,研究者已经认识到借助土壤总Cd含量评价其环境行为和生态效应是不准确的[7]。土壤Cd的存储量反映的是环境受污染水平,并不能表征生物有效性、污染特征以及危害程度[8]。土壤Cd的毒性很大程度上取决于其存在的形态及其形态占比[9],即作物所能够利用的有效部分。有研究者认为土壤有效态Cd能更快速、更准确地表征土壤实际污染状况及其对植物的危害[10]。

通常采用较多的土壤有效态Cd提取剂是中性盐或螯合剂。不同国家中英国以EDTA为标准提取剂[11],荷兰以$CaCl_2$为提取剂[12],法国则采用DTPA-TEA作为提取剂[13]。我国采用的是DTPA法(GB/T 23739—2009),该法是美国土壤学家在20世纪70年代为测定石灰性土壤微量元素的有效性而建立的,其是否适用于提取酸性土壤中的有效态Cd尚待验证[14]。所以,因地制宜地筛选出合适的有效态Cd提取剂,对稻田Cd污染评价以及稻米Cd含量预测具有重要的意义。广东省重金属污染区中韶关市有色金属矿产资源丰富,土壤为酸性;汕头市电子垃圾拆解产业发达,土壤多为中性。本研究拟对上述区域的土壤及稻米Cd含量进行回归分析,比较$CaCl_2$和DTPA两种较常用提取态Cd对稻米Cd含量的反映能力,以探讨适用于不同类型、不同地区的土壤有效态Cd提取方法,并建立最佳稻米Cd累积量的预测模型,推导出土壤有效态Cd的风险阈值,为科学评估土壤污染风险、保障稻米安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验地点

本研究于广东省韶关市和汕头市开展田间调查,分别代表了广东省丘陵区酸性稻田和冲积平原区近中性稻田。韶关市3个不同采样地点主要是受金属矿山污染造成的轻微至轻度Cd污染;汕头市农田为电子垃圾拆解造成的不同程度污染。

1.2 试验点采样情况

试验时间:2020年3—12月。

韶关3个采样地点均有约0.13 hm^{2}的试验田开展水稻品种试验,每个试验田划分了4个区组(重复),每个区组包含20个面积为3 m×3 m的小区;早稻、晚稻均种植20个不同的当地常见水稻品种(包含常规

稻和杂交稻)。土壤样品取样深度为0~20 cm,采用对角线法布点采样,每个小区取3个样点混合作为一个样品,混合土样约1.5 kg。田间采样后在实验室又将同一区组同一水稻类型(常规稻或杂交稻)的小区样品(4个以上)再次合并成一个混合样品。稻谷样品采集混合样,即收集每个试验小区内所有稻谷,混合均匀后从中取一个混合样。

汕头晚稻在涵盖不同污染程度的试验区种植同一低Cd积累品种——晶两优华粘,按照污染程度在23块稻田采集土壤-稻米配对样品23个。每块稻田设置3个1 m×1 m样方,样方内土壤取样方法与韶关一致。稻谷样品与所采集土壤一一对应,在面积为1 m×1 m样方范围内随机采集3棵水稻(约0.5 kg稻谷)。所采集的样品装入样品袋中密封保存,做好标记,待后续处理。

1.3 样品制备和测定方法

土壤样品于无污染处自然风干,用四分法取土制样。风干土样用玛瑙研钵研磨后分别过20目和100目孔径筛,储存于密封塑料袋内,用于测定土壤pH、有效态Cd含量以及全Cd含量。水稻籽粒样品在70 ℃烘箱中杀青30 min,55 ℃烘干48 h,取出后脱壳,得到糙米,再用粉碎机粉碎,过100目筛,置于密封塑料袋内,用于测定稻米Cd含量。

土壤有效态Cd含量根据国家标准方法(GB/T 23739—2009)和福建省地方标准(DB35/T 860—2008)分别用DTPA和$CaCl_2$提取,用石墨炉原子吸收分光光度计测定。土壤全Cd、稻米Cd分别根据环境标准方法(HJ 832—2017)和国家标准方法(GB 5009.15—2014),用微波消煮-石墨炉原子吸收光度法测定,并用土壤和植物国家标准物质检验测定结果。土壤pH采用pH计测定,水土比2.5∶1。

1.4 数据处理

数据处理、回归分析、制图均采用Excel 2010完成。T检验采用SPSS 21.0完成。

有效态提取率计算方法为:

有效态提取率=提取剂所提取的土壤有效态Cd含量(mg·kg^{-1})/土壤总Cd含量(mg·kg^{-1})×100%

2 结果与讨论

2.1 土壤pH及土壤、稻米Cd含量

2.1.1 土壤pH

试验区土壤及稻米描述性统计结果如表1所示。韶关地区有95.1%的土壤样品pH小于6.0,有78.8%的样品pH在4.5~5.5之间,表明试验区稻田土壤总体呈酸性,其中绝大部分呈强酸性,且变异程度较弱。此pH条件有利于水稻对土壤Cd的吸收富集。

汕头稻田有78.3%的土壤样品pH大于6.5,土壤总体呈近中性;有11.8%的样品pH在7.0~7.5之间,呈弱碱性。

2.1.2 土壤Cd含量

韶关稻田有97.35%的土壤Cd含量在0.20~0.60 mg·kg^{-1}之间,以轻度Cd污染为主。已知试验区大多数土壤pH小于5.5,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),该区域有76.11%的土壤Cd含量超过风险筛选值(0.3 mg·kg^{-1}),存在一定的污染风险。

汕头稻田土壤Cd含量范围为0.18~1.50 mg·kg^{-1},中位数为0.39 mg·kg^{-1},平均值为0.45 mg·kg^{-1},变异系数为64.44%,涵盖范围较广。

2.1.3 稻米Cd含量

韶关早稻稻米Cd含量为0.02~0.99 mg·kg^{-1},平均值为0.38 mg·kg^{-1},中位数为0.36 mg·kg^{-1},变异系数

表1 试验区土壤及稻米统计结果

Table 1 Data and statistics of Cd in soil and brown rice of the investigated areas

采样类型 Sample type	样本数 Sample number/个	监测参数 Investigated parameter	范围 Range	平均值 Mean	中位数 Median	标准差 Standard error	变异系数 Variation rate
韶关早稻 Early rice from Shaoguan	223	土壤pH	4.80~6.80	5.25	5.20	0.37	7.05%
	223	土壤Cd/(mg·kg^{-1})	0.20~0.98	0.40	0.41	0.12	30.00%
	223	稻米Cd/(mg·kg^{-1})	0.02~0.99	0.38	0.36	0.19	50.00%
韶关晚稻 Late rice from Shaoguan	226	土壤pH	4.70~6.90	5.28	5.20	0.31	5.87%
	226	土壤Cd/(mg·kg^{-1})	0.18~0.58	0.39	0.42	0.11	28.21%
	226	稻米Cd/(mg·kg^{-1})	0.05~1.70	0.62	0.56	0.36	58.06%
汕头晚稻 Late rice from Shantou	23	土壤pH	6.05~7.25	6.70	6.71	0.31	4.63%
	23	土壤Cd/(mg·kg^{-1})	0.18~1.50	0.45	0.39	0.29	64.44%
	23	稻米Cd/(mg·kg^{-1})	0.01~0.93	0.14	0.05	0.22	157.14%

为50.00%。依据《国家食品安全标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017),有83.63%的稻米Cd超过标准限值(0.2 mg·kg^{-1})。晚稻稻米Cd含量平均值为0.62 mg·kg^{-1},超标样品Cd含量集中在0.2~1.4 mg·kg^{-1},污染程度比早稻严重。

汕头晚稻Cd含量平均值为0.14 mg·kg^{-1},范围为0.01~0.93 mg·kg^{-1},变异系数达到157.14%。

2.2 土壤有效态Cd的提取率

$CaCl_2$和DTPA两种提取剂提取有效态Cd的结果如表2所示。独立样本T检验结果表明,韶关酸性土壤Cd有效态提取量及提取率大小均为$CaCl_2$-Cd<DTPA-Cd(P<0.05);汕头近中性土壤也表现出同样的规律。$CaCl_2$以及DTPA对酸性土壤有效态Cd的提取率显著高于对近中性土壤的。

已有研究表明[15],不同类型提取剂的提取能力为中性盐类<螯合剂类<稀酸类,本研究与前人研究的结果一致。螯合剂类提取剂提取的是土壤中碳酸盐结合态和部分有机结合态、铁锰氧化物结合态Cd[16],并以络合的形式形成稳定的水溶性络合物,因此其拥有较强的提取能力[17];螯合剂提取的是对植物潜在有效的可移动微量元素[18]。中性盐提取剂是以离子交换的形式[17]提取土壤中水溶态和可交换态的Cd[19],因此其提取能力相对较弱。提取率用来判断提取能力,当提取剂的提取能力满足检测要求时,主要考虑的则是所提取的有效态Cd含量对植物Cd含量的预测水平,即反映能力。

2.3 稻米Cd含量预测方法比较

韶关早、晚稻中常规稻和杂交稻稻米Cd含量与土壤Cd含量散点图如图1~图4所示。线性回归分析结果表明,在田间试验条件下,土壤全Cd含量、有效态Cd含量对稻米Cd含量的预测达极显著水平(P<0.01)。其中,早稻常规稻、早稻杂交稻、晚稻常规稻的决定系数R^2均呈现$CaCl_2$-Cd>DTPA-Cd>T-Cd,晚稻杂交稻的决定系数R^2大小为$CaCl_2$-Cd>T-Cd>DTPA-Cd。上述结果综合说明:在酸性土壤条件下,相较于全Cd,有效态Cd含量能够更好地预测稻米中的Cd含量,其中$CaCl_2$提取态比DTPA提取态更好。

汕头晚稻稻米Cd含量与土壤Cd含量散点图如图5所示。线性回归分析结果表明,在田间试验条件下,土壤全Cd含量、有效态Cd含量对杂交稻稻米Cd含量的预测均达到极显著正水平(P<0.01)。线性方程拟合结果显示,决定系数R^2大小为:$CaCl_2$-Cd≈DTPA-Cd>T-Cd。本研究结果表明:在近中性土壤条件下,相较于全Cd,有效态Cd含量能够更好地预测稻米中的Cd含量,而且$CaCl_2$提取态Cd的反映能力与DTPA提取态相当,二者均可应用于近中性土壤。

潘杨等[20]在湖南益阳开展试验,研究土壤全Cd、有效态Cd与稻米Cd含量的关系,结果表明,有效态Cd与稻米Cd的决定系数均比稻米Cd与土壤全Cd的决定系数大。本研究也得到了相似的结果。本研究发现,在酸性土壤条件下,$CaCl_2$提取剂对稻米Cd累积量的预测能力比DTPA好,这与其他研究结果一致[14,21]。熊礼明等[22]的研究表明,0.1 mol·L^{-1} $CaCl_2$可能是适用范围最广的广谱性提取剂,它可以单独作为酸性、中性或石灰性土壤的有效提取剂;一方面,Cd^{2+}与Ca^{2+}的离子半径相近,Cd^{2+}与Cl^-具有一定的结合能力,因而$CaCl_2$非常适合于提取有效态Cd;另一方面,$CaCl_2$能反映自然pH值下土壤中Cd的溶解能力。因此,$CaCl_2$提取的Cd与植物吸收的Cd具有更相似的同位素比值[23]。

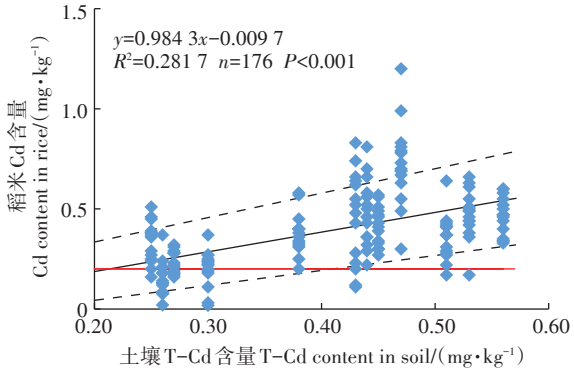
建立土壤不同形态Cd含量与稻米Cd含量之间的函数关系,可以预测稻米中的Cd含量。不同地区的线性拟合方程如图1~图5所示,其中均以$CaCl_2$-Cd-稻米Cd为最佳预测方法。

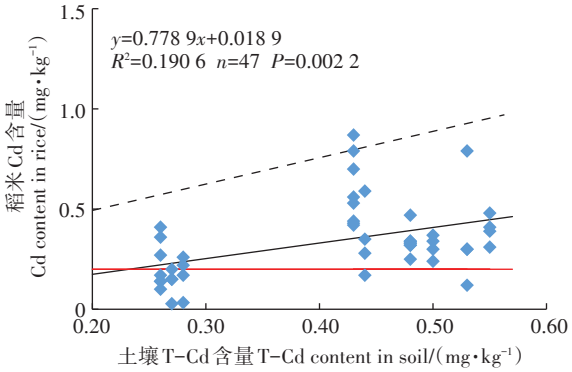
综合比较两种水稻类型拟合方程的拟合系数,同一水稻类型,韶关试验区晚稻稻米Cd累积量要比早

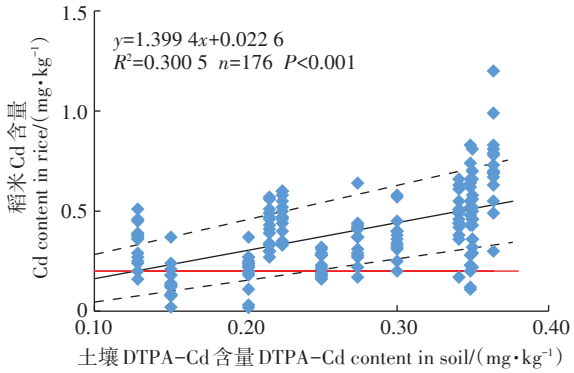
表2 不同提取剂对土壤有效态Cd的提取量和提取率

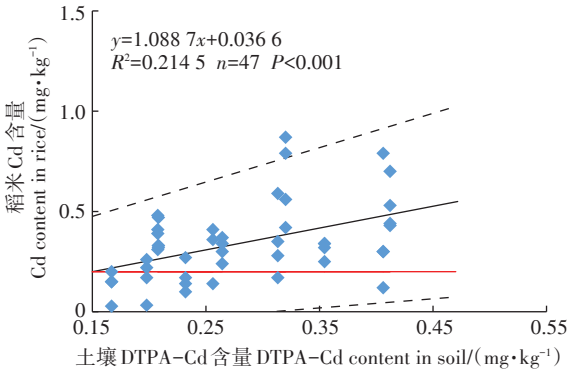
Table 2 The soil available Cd extracted by different extractants and its extraction rate

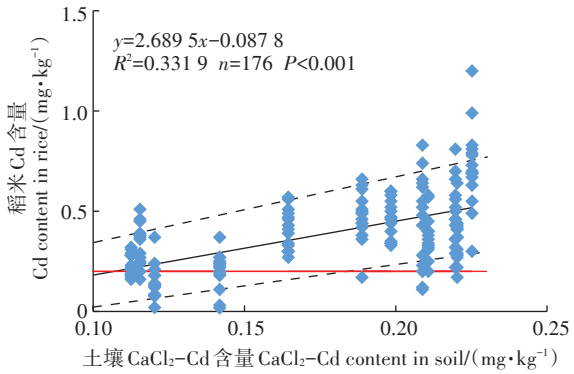
采样类型 Sample type	样本数 Sample number/个	提取剂 Extractant	提取量 Extract value/(mg·kg^{-1})		提取率 Extraction rate/%	
			范围 Range	平均值 Mean	范围 Range	平均值 Mean
韶关早稻 Early rice from Shaoguan	24	$CaCl_2$	0.108 2~0.289 0	0.179 2	35.43~57.80	44.41
	24	DTPA	0.128 6~0.412 2	0.270 2	37.74~98.50	68.25
韶关晚稻 Late rice from Shaoguan	24	$CaCl_2$	0.077 5~0.287 5	0.164 8	23.99~70.12	42.70
	24	DTPA	0.094 6~0.340 3	0.238 2	41.22~91.90	62.05
汕头晚稻 Late rice from Shantou	23	$CaCl_2$	0.002 5~0.633 8	0.093 1	0.76~61.31	17.53
	23	DTPA	0.055 1~1.010 3	0.180 1	25.84~84.14	37.11

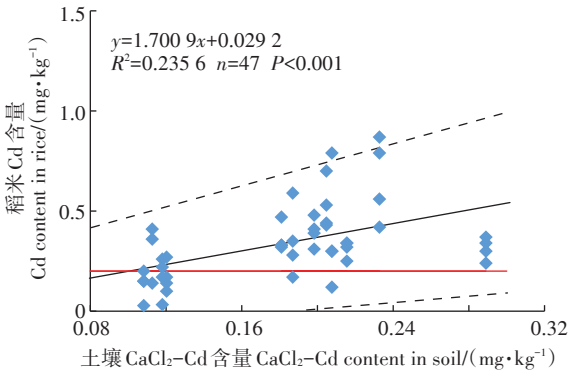












图中黑色实线表示回归曲线，黑色虚线表示95%的置信区间，红色实线表示稻米Cd含量标准限值(0.2 mg·kg⁻¹)。下同

Solid bold line is the regression line, with the 95% interval in unsolid line; the red fine line is the standard limit line. The same below

图1 韶关早稻(常规稻)稻米Cd与土壤全Cd、有效态Cd含量的回归曲线

Figure 1 The regression curve of the Cd in brown rice of early normal cultivars and the Cd in soil (Total content, DTPA-extractable, $CaCl_2$-extractable) from Shaoguan City

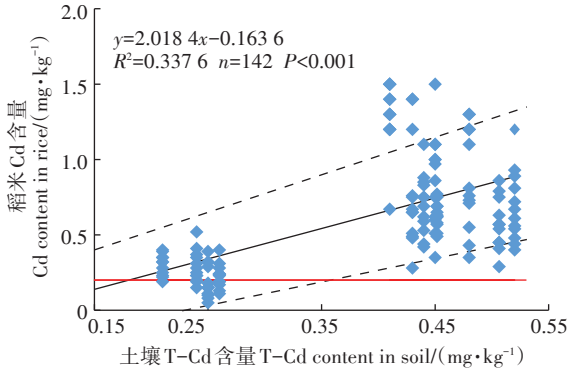
图2 韶关早稻(杂交稻)稻米Cd与土壤全Cd、有效态Cd含量的回归曲线

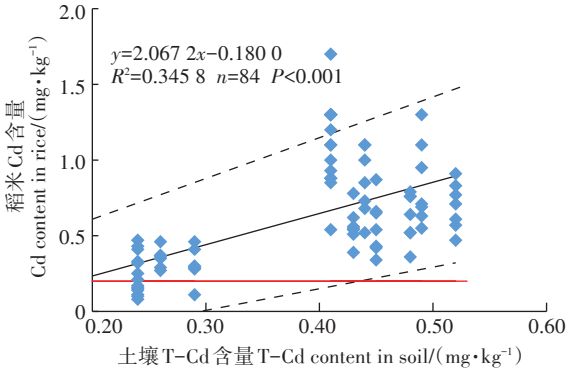
Figure 2 The regression curve of the Cd in brown rice of early hybrid cultivars and the Cd in soil (Total content, DTPA-extractable, $CaCl_2$-extractable) from Shaoguan City

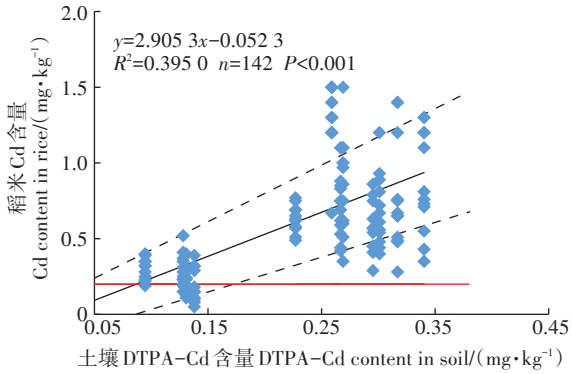
稻高，相差约1倍。分析其原因主要有：(1)广东省早稻正值雨季，农田易形成淹水状态，不利于水稻对Cd的吸收；而晚稻生长中后期为旱季，农田易干旱，增加晚稻对Cd的吸收。(2)早、晚稻种植的水稻品种不一致，品种差异也可能是造成累积量不同的原因之一。许多研究表明，不同水稻品种对Cd的吸收与再分配具有显著差异[24-25]。因此，需要针对当地主栽品种或多个主要水稻品种进行稻米Cd预测研究。

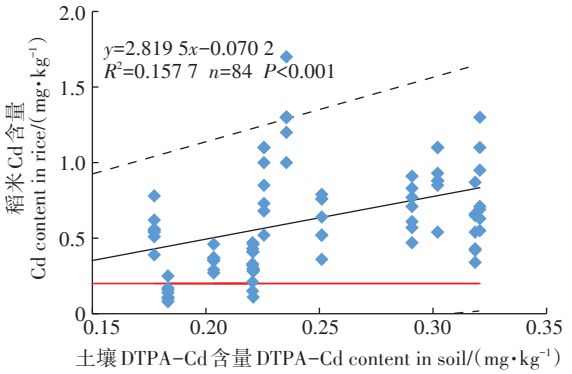
2.4 稻米Cd预测模型及其土壤Cd阈值

以全国统一的土壤Cd全量作为土壤污染的评价标准有利于评价的可比性，但是如果按照现行土壤环境质量标准，利用土壤Cd全量标准限值作为风险临界值会出现较大的误判率。本研究(表3)利用土壤Cd全量为判断标准，误判率最高达22.12%；且误判情况以土壤不超标、稻米超标为主，不能保障粮食安全(表3)。由此可见，很有必要考虑利用有效态Cd含量这个指标，来进行相关标准的制定。









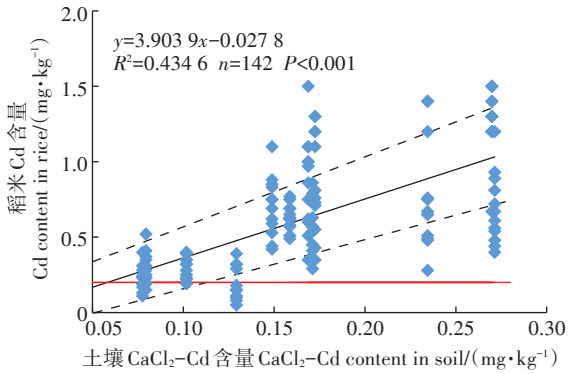


图3 韶关晚稻(常规稻)稻米Cd与土壤全Cd、有效态Cd含量的回归曲线

Figure 3 The regression curve of the Cd in brown rice of late normal cultivars and the Cd in soil(Total content, DTPA-extractable, $CaCl_2$-extractable) from Shaoguan City

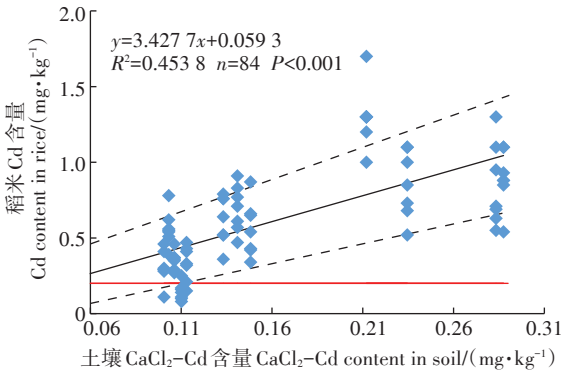


图4 韶关晚稻(杂交稻)稻米Cd与土壤全Cd、有效态Cd含量的回归曲线

Figure 4 The regression curve of the Cd in brown rice of late hybrid cultivars and the Cd in soil(Total content, DTPA-extractable, $CaCl_2$-extractable) from Shaoguan City

表3 以土壤全Cd标准限值为评判指标的稻米Cd含量误判率

Table 3 The mis-judgement rate of Cd in brown rice based on standard limits of soil total Cd

采样类型 Sample type	样本数 Sample number/个	pH均值 Mean of pH	全Cd限值 Standard limit/(mg·kg⁻¹)	误判情况1 Mis-judgment 1/个	误判情况2 Mis-judgment 2/个	误判率 Mis-judgment rate/%
韶关早稻	223	5.25	0.3	10	27	16.59
韶关晚稻	226	5.28	0.3	3	47	22.12
汕头晚稻	23	6.70	0.6	1	1	8.70

注:误判情况1为土壤超标、稻米不超标;误判情况2为土壤不超标、稻米超标。下同。

Note: Mis-judgement 1 is that the rice Cd is below the standard limit but the soil Cd exceeds the standard limit; Mis-judgement 2 is inversed. The same below.

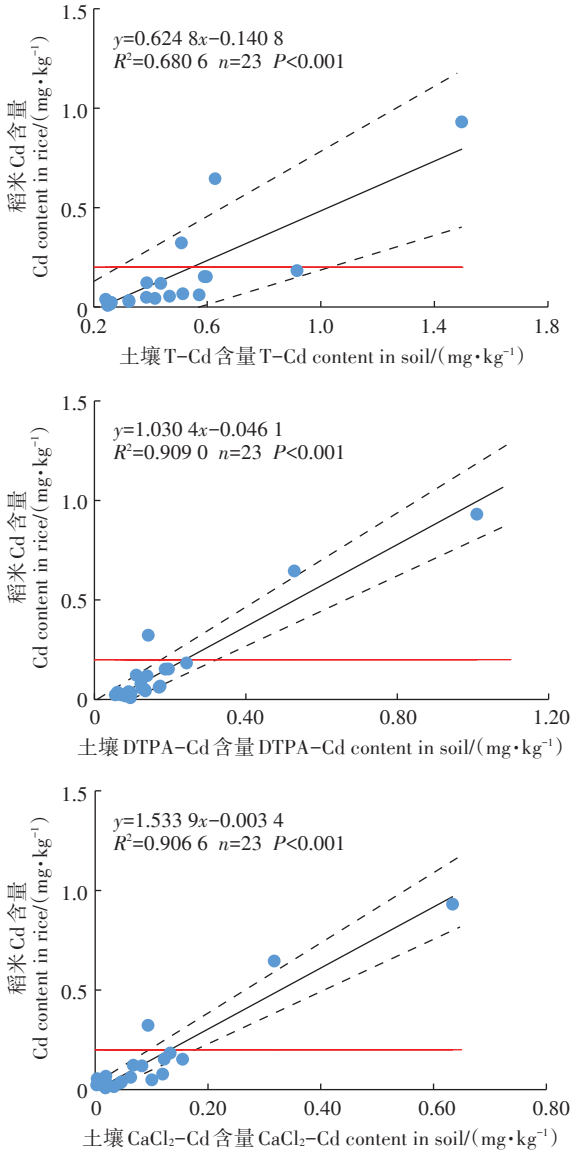


图5 汕头晚稻（低Cd杂交稻）稻米Cd与土壤全Cd、有效态Cd含量的回归曲线

Figure 5 The regression curve of the Cd in brown rice of late low-Cd hybrid cultivars and the Cd in soil (Total content, DTPA-extractable, $CaCl_2$-extractable) from Shantou City

BRUS等[26]提出用回归分析方法预测作物Cd的含量，并应用于土壤Cd的临界值推导。通过配对样品建立稻米Cd与土壤Cd的函数关系，以国家规定的食品安全标准进行逆推，得到土壤Cd的临界值。本研究拟合的综合预测方程详见表4。

从拟合系数可以看出，利用$CaCl_2$-Cd预测的拟合效果最好。本研究基于大田试验的拟合系数与汤丽玲[27]的研究结果（R^2=0.324 9）相似，有效态Cd的拟合均达到极显著水平。虽然有研究[28-29]表明，在利用土壤有效态Cd含量建立稻米Cd含量预测模型时融入了pH和阳离子交换量等理化因子，其预测效果较好，但是本研究旨在比较土壤Cd总量以及不同有效态单一指标的预测能力，因此建立的预测模型中并没有考虑其他理化因子。

本研究利用$CaCl_2$-Cd-稻米Cd单因子预测方程，以食品安全标准（GB 2762—2017）中稻米Cd限值（0.2 mg·kg^{-1}）反算得到土壤临界含量，结果列于表5。

韶关早稻和晚稻，当稻米Cd含量达到标准限值时，土壤$CaCl_2$-Cd阈值均为早稻>晚稻，常规稻≥杂交稻，低Cd杂交稻>杂交稻。由于常规稻和杂交稻相差较小，韶关早稻和晚稻的阈值可分别定为0.10 mg·kg^{-1}和0.05 mg·kg^{-1}。汕头晚稻土壤$CaCl_2$-Cd阈值约为0.13 mg·kg^{-1}，由于汕头晚稻种植的是单一品种低Cd累积杂交稻，反算得到的阈值可能会偏高，因此，0.13 mg·kg^{-1}并不能代表汕头地区晚稻真正的$CaCl_2$-Cd阈值。

以$CaCl_2$-Cd阈值为评判指标的稻米Cd含量误判率为10.62%~17.04%（表6），预测准确性比全Cd好。而且，误判情况全部为土壤超标、稻米不超标，这可以更大程度地保障稻米粮食安全。因此，$CaCl_2$-Cd更适合作为土壤环境风险的评估指标。

本研究为酸性土地区以有效态Cd含量作为风险评估指标提供了科学依据，然而所推导的土壤Cd有效态阈值，只是在一个地级市范围内的尝试，不适合直接应用到土壤及污染源类型差异明显的其他区域。因此，将土壤有效态Cd作为土壤污染的评价标准，需要不同地区、不同作物/品种预测模型的构建以及临界值的累积。我国地域广阔，土壤性质具有较大差异，不能用一个标准或标准方法进行“一刀切”，应加

表4 利用3种不同方法拟合的综合预测方程

Table 4 The prediction equations fitted by 3 different means

项目 Item	T-Cd	DTPA-Cd	$CaCl_2$-Cd
不分地点、水稻类型 All samples（n=472）	y=1.095 4x+0.044 9 R^2=0.169 9 P<0.001	y=1.586 6x+0.090 2 R^2=0.186 2 P<0.001	y=2.785 4x+0.015 0 R^2=0.312 8 P<0.001
不分地点晚稻杂交稻（n=35） Hybrid cultivars of late rice	y=0.593 3x+0.034 7 R^2=0.190 2 P<0.05	y=1.252 1x+0.046 5 R^2=0.397 8 P<0.001	y=2.064 0x+0.037 3 R^2=0.583 7 P<0.001

表5 不同试验区的土壤有效态Cd阈值(以$CaCl_2$-Cd表示)

Table 5 The threshold in $CaCl_2$-extractable-Cd of soils for different sampling areas

采样类型 Sample type	水稻类型 Rice type	预测方程 Prediction equation	样本数 Sample number/个	$CaCl_2$-Cd阈值 Threshold of $CaCl_2$-extractable-Cd/(mg·kg^{-1})
韶关早稻 Early rice from Shaoguan	常规稻	y=2.689 5x-0.087 8	176	0.107 0
	杂交稻	y=1.700 9x+0.029 2	47	0.100 4
	低Cd杂交稻	y=1.701 5x-0.065 0	12	0.155 7
韶关晚稻 Late rice from Shaoguan	常规稻	y=3.903 9x-0.027 8	142	0.058 4
	杂交稻	y=3.427 7x+0.059 3	84	0.041 0
	低Cd杂交稻	y=2.430 3x+0.058 0	12	0.058 4
汕头晚稻 Late rice from Shantou	低Cd杂交稻	y=1.533 9x-0.003 4	23	0.132 6
不分地点、水稻类型 All samples		y=2.785 4x+0.015 0	472	0.066 4

注:韶关早稻、韶关晚稻、汕头晚稻的低Cd杂交稻品种分别为株两优189、泰丰优208、晶两优华粘。

Note: Low-Cd hybrid of early rice from Shaoguan, late rice from Shaoguan and from Shantou are Zhuliangyou-189, Taifenyou-208 and Jingliangyou-huazhan, respectively.

表6 以$CaCl_2$-Cd阈值为评判指标的稻米Cd含量误判率

Table 6 The mis-judgement rate of Cd in brown rice based on threshold limits of soil $CaCl_2$-extractable-Cd

采样类型 Sample type	样本数 Sample number/个	$CaCl_2$-Cd阈值 Threshold/(mg·kg^{-1})	误判情况1 Mis-judgment 1/个	误判情况2 Mis-judgment 2/个	误判率 Mis-judgment rate/%
韶关早稻	223	0.10	38	0	17.04
韶关晚稻	226	0.05	24	0	10.62

强各地区地方标准的研究和制定工作。

3 结论

(1)对于同类性质的土壤,$CaCl_2$提取剂对Cd的提取能力小于DTPA提取剂,两种提取剂对酸性土壤有效态Cd的提取能力显著高于近中性土壤。

(2)与土壤全Cd相比,有效态Cd含量能够更好地预测稻米中的Cd含量。$CaCl_2$提取剂适用于全部试验区的酸性、中性土壤;DTPA提取剂只适用于汕头中性土壤。

(3)通过线性方程拟合,建立了不同形态Cd含量与稻米Cd含量之间的函数关系,得到了不同试验区、不同水稻类型的最佳预测模型。当稻米Cd含量达到标准限值时,韶关早稻、韶关晚稻土壤$CaCl_2$-Cd阈值分别约为0.10 mg·kg^{-1}和0.05 mg·kg^{-1}。

(4)不同水稻类型、同一类型的不同品种水稻Cd累积能力差异明显,需要有针对性地选择所研究区域当前主栽品种或多个主要水稻品种来进行稻米Cd预测研究。

参考文献:

[1] ZHANG X Y, ZHONG T Y, LIU L, et al. Impact of soil heavy metal pollution on food safety in China[J]. *PLoS ONE*, 2015, 10(8): e135182.

[2] 付铄岚, 王昌全, 李冰, 等. 外源Cd在不同品种水稻组织中的细胞分布和化学形态特征研究[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(6): 903-910. FU S L, WANG C Q, LI B, et al. Histocyte distribution and cadmium forms in different rice cultivar seedlings with exogenous cadmium supply[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2017, 25(6): 903-910.

[3] LI J R, XU Y M. Immobilization of Cd in paddy soil using moisture management and amendment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(7): 5580-5586.

[4] 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.

[5] MCBRIDE M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH[J]. *Soil Science*, 2002, 167(1): 62-67.

[6] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方典型稻区稻米镉累积量的预测模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 22-28. XIONG J, ZHU Q H, HUANG D Y, et al. Prediction model for the accumulation of cadmium in rice in typical paddy fields of south China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 22-28.

[7] PEIJNENBURG W J G M, MARIN Z, MARTINA G V. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 163-179.

[8] 朱志勤, 孙宏飞, 王五一, 等. 土壤中重金属的形态及其生物有效性[J]. 现代农业科技, 2008(12): 178-180. ZHU Z Q, SUN H F,

WANG W Y, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in soil [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2008(12):178-180.

[9] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态Cd、Cu、Zn、Pb提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6):246-251. HE J Q, XU J L, YANG J R, et al. Study of the extractents for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(6):246-251.

[10] 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 bioavailability of heavy metals in soil and its influence factors[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(2):217-223.

[11] CROSLAND A R, MCGRATH S P, LANE P W. An interlaboratory comparison of a standardised EDTA extraction procedure for the analysis of available trace elements in two quality control soils[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4):153-160.

[12] NOVOZAMSKY I, LEXMOND T M, HOUBA V. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4):47-58.

[13] GEMMA R. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46(3):449-455.

[14] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):795-800. XIAO Z L, WANG G, HUANG R Q, et al. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):795-800.

[15] 王其枫. 广东省主要菜地土壤重金属形态分级研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2012:37-40 WANG Q F. Fractionation of heavy metals in the main vegetable soils in Guangdong Province[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012:37-40.

[16] 刘玉荣, 党志, 尚爱, 等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(3):245-247. LIU Y R, DANG Z, SHANG A, et al. Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils[J]. *Soil and Evironmental Science*, 2002, 11(3):245-247.

[17] SAHUQUILLO A. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(3):152-159.

[18] GUPTA S K, ATEN C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4):25-46.

[19] 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 等. 典型土壤中有效态镉$CaCl_2$提取条件优化研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(9):99-104. YAN S H, WU C F, HU Y B, et al. Optimization of $CaCl_2$ extraction of available cadmium in typical soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(9):99-104.

[20] 潘杨, 赵玉杰, 周其文, 等. 南方稻区土壤pH变化对稻米吸收镉的影响[J]. 安徽农业科学, 2015, 16(43):235-238. PAN Y, ZHAO Y J, ZHOU Q W, et al. Influence of soil pH on cadmium absorption by rice in main rice production region of south China[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 16(43):235-238.

[21] 黄穗虹, 田甜, 邹晓锦, 等. 大宝山矿周边污染土壤重金属生物有效性评估[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2009, 48(4):125-129. HUANG S H, TIAN T, ZOU X J, et al. Bioavailability assessment of heavy metals in the vicinity of Dabaoshan mine[J]. *Acta Scientiarum Naturalum Universitatis Sunyatseni*, 2009, 48(4):125-129.

[22] 熊礼明, 鲁如坤. 土壤有效Cd浸提剂对Cd的浸提机制[J]. 环境化学, 1992, 11(3):41-47. XIONG L M, LU R K. Extracting mechanism of chamical extractants for available cadmium in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 1992, 11(3):41-47.

[23] 吴启堂, MOREL J L, GUCJERT A. 用同位素稀释法研究土壤-植物系统镉的迁移[J]. 核农学报, 1993, 7(2):110-116. WU Q T, MOREL J L, GUCJERT A. Study on transfer cadmium in soil-plant systems with the isotopic dilution method[J]. *Acta Agriculturae Nucleatae Sinica*, 1993, 7(2):110-116.

[24] LI Z W, LI L Q, CHEN G X, et al. Bioavailability of Cd in a soil-rice system in China: Soil type versus genotype effects[J]. *Plant and Soil*, 2005, 271(1/2):165-173.

[25] LIU J G, LIANG J S, LI K Q, et al. Correlations between cadmium and mineral nutrients in absorption and accumulation in various genotypes of rice under cadmium stress[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9):1467-1473.

[26] BRUS D J, DE GRUIJTER J J, WALVOORT D J J, et al. Mapping the probability of exceeding critical thresholds for cadmium concentrations in soils in the Netherlands[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(6):1875-1884.

[27] 汤丽玲. 作物吸收Cd的影响因素分析及籽实Cd含量的预测[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):699-703. TANG L L. Effects of soil properties on crop Cd uptake and prediction of Cd concentration in grains[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):699-703.

[28] RÖMKENS P F A M, BRUS D J, GUO H Y, et al. Impact of model uncertainty on soil quality standards for cadmium in rice paddy fields[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(17):3098-3105.

[29] RAFIQ M T, AZIZ R, YANG X E, et al. Cadmium phytoavailability to rice(*Oryza sativa* L.) grown in representative Chinese soils. A model to improve soil environmental quality guidelines for food safety[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 103:101-107.