

宋波, 王佛鹏, 周浪, 等. 广西镉地球化学异常区水稻籽粒镉含量预测模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2672–2680.

SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, et al. Prediction model for cadmium concentrations in rice grain under the geochemical background of a cadmium anomaly area in Guangxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12): 2672–2680.

广西镉地球化学异常区水稻籽粒镉含量预测模型研究

宋波¹, 王佛鹏¹, 周浪¹, 庞瑞¹, 吴勇², 陈同斌^{1*}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 为了解广西镉地球化学异常区土壤对水稻籽粒镉含量的影响, 更进一步从局部有限的土壤-水稻“点”的研究拓展到镉异常区域范围内“面”的研究, 共采集土壤-水稻样品 656 件, 采用逐步多元回归分析建立不同镉浓度等级下水稻籽粒重金属 Cd 含量预测模型。结果表明: 研究区土壤呈中性(pH 均值为 6.8), 属矿物质土壤(OM 均值为 39.53 g·kg⁻¹), 全量镉和有效态镉含量范围分别为 0.078~7.893 mg·kg⁻¹ 和 0.028~5.875 mg·kg⁻¹; 根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017), 稻米 Cd 超标率为 13.6%; 不同 Cd 浓度等级下最佳预测模型分别为: G1 (<0.5 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=1.561-3.782 lg(pH)+1.825 DTPA-Cd; G2 (0.5~1.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=5.145-0.280 pH-2.448 lg(OM)+1.039 lg(DTPA-Cd); G3 (1.0~2.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=1.074-0.208 pH-0.029 OM+0.589 DTPA-Cd; G4 (2.0~3.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=-0.897-0.026 OM+0.785 DTPA-Cd; G5 (>3.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=0.791-1.322 lg(OM)。总体上, 广西镉异常区土壤中 Cd 整体偏高, 已经对水稻安全种植产生影响, 预测模型能够较好地预测稻米中镉的累积量, 为广西镉异常区内其他水稻产地的安全生产提供参考。

关键词: 镉异常区; 水稻; 逐步多元回归; 预测模型; 广西

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)12-2672-09 doi:10.11654/jaes.2019-0723

Prediction model for cadmium concentrations in rice grain under the geochemical background of a cadmium anomaly area in Guangxi

SONG Bo¹, WANG Fo-peng¹, ZHOU Lang¹, PANG Rui¹, WU Yong², CHEN Tong-bin^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: To understand the effect of soil cadmium (Cd) on the Cd concentrations in rice grain a large-scale study was conducted in Guangxi under the geochemical background of a Cd anomaly area, rather than evaluating the Cd effect in an identified area. Stepwise multiple regression analysis was used to establish the prediction model for Cd content in rice grain under different Cd concentrations based on a total of 656 soil and rice samples. The results showed that soil in the study area was neutral (average pH value: 6.8) and could be classified as mineral soil (organic matter mean: 39.53 g·kg⁻¹); the total Cd and available Cd content ranged from 0.078 to 7.893 mg·kg⁻¹ and from 0.028 to 5.875 mg·kg⁻¹, respectively. According to the "Food Safety National Standards for Contaminants in Foods" (GB 2762—2017), the over-standard rate of Cd in rice grain was 13.6%. The most suitable prediction models of different Cd concentration grades were: G1 (<0.5 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=1.561-3.782 lg(pH)+1.825 DTPA-Cd; G2 (0.5~1.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=5.145-0.280 pH-2.448 lg(OM)+1.039 lg(DTPA-Cd); G3 (1.0~2.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=1.074-0.208 pH-0.029 OM+0.589 DTPA-Cd; G4 (2.0~3.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=-0.897-0.026 OM+0.785 DTPA-Cd; G5 (>3.0 mg·kg⁻¹): lg(Cd-G)=0.791-1.322 lg(OM). In general, the Cd concentration in Guangxi was relatively high, resulting in a significant impact on the food safety of rice planting. These prediction models effectively describe the Cd content of rice grain in the study area, which could help to determine Cd accumulation in rice in the Cd anomaly areas of Guangxi.

Keywords: cadmium anomaly area; rice; stepwise multiple regression; fitting model; Guangxi

收稿日期: 2019-06-29 录用日期: 2019-08-09

作者简介: 宋波(1972—), 男, 湖南怀化人, 博士, 教授, 主要研究方向为重金属污染土壤修复和区域环境调查。E-mail: songbo@glut.edu.cn

*通信作者: 陈同斌 E-mail: chentb@igsrr.ac.cn

基金项目: 广西科技重大专项(桂科 AA17204047-2); 国家重点研发计划项目(2018YFD0800600)

Project supported: The Major Science and Technology Project of Guangxi(AA17204047-2); The National Key R&D Program of China(2018YFD0800600)

土壤作为重要的环境组成成分之一,是保障农作物安全生产的基础,而土壤重金属状况将直接影响农作物的品质。土壤中重金属主要来源有两种:一是源自地质背景^[1-2],主要由成土母质本身重金属含量高而导致土壤重金属富集;二是源自人类活动^[3-5],主要由工矿业排放废水、废气、废渣,污水灌溉,交通运输等带来的污染。值得注意的是,近年来我国开展的多目标地球化学调查发现,在滇黔桂交界区存在一个规模巨大的以自然地质背景为主的镉地球化学异常区,异常区内镉的平均值达 $1.215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[6]。广西的西部和北部包含在内,其中平果-河池地区异常强度高,且梯度和浓集中心十分明显。镉作为有毒有害、人体非必需的微量元素,同时是植物生长非必需的矿物质元素,不仅对植物的生长有毒害作用,而且还可通过食物链对人类健康造成威胁。

至今,关于土壤-水稻系统重金属污染已经作了大量研究,这些研究结果表明重金属在土壤-水稻系统中的迁移转化受到土壤理化性质、水稻生理特征、污染物浓度等多种因素的共同影响^[7-9]。根据这些影响因素得到了许多关于农作物重金属与土壤重金属含量以及理化性质的关联模型^[10-12]。然而,土壤-作物系统中重金属的生物有效性是影响作物重金属含量的关键因素^[13]。前人研究多是基于矿山开采和金属冶炼产生的废水、废渣排放等人为因素造成土壤重金属污染而得到的结论,而对于镉地球化学异常区的研究则鲜见报道。中国西南地区是一个显著的镉地球化学异常区,开展镉地球异常区土壤-水稻系统Cd含量特征的调查研究,以及建立稻米Cd含量与土壤有效态Cd含量和土壤理化性质的关联模型,对了解镉地球化学异常区土壤环境质量,指导水稻安全生产布局,保障水稻安全生产有着重要的意义。因此,以广西镉异常区的西南部和北部的水稻种植区为研究对象,利用土壤有效态Cd含量及理化性质通过逐步多元回归分析建立不同Cd浓度等级下水稻籽粒重金属Cd含量预测模型,明确土壤重金属Cd对水稻吸收Cd的潜在影响,为广西镉异常区水稻安全生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区背景

根据多目标地球化学调查结果,并结合土地利用方式,将区域选定在广西的西南部和北部。西南部主要包括田东县、田阳县、平果县、隆安县、大新县、天等

县,北部主要包括柳城县、融安县和融水县。每个县选择1~5个水稻种植面积较大的村落作为土壤-水稻样品采集区。研究区及采集土壤-水稻样品的村落分布如图1所示。研究区属南亚热带和亚热带季风气候,主要河流包括右江、左江、黑水河、刁江、柳江。研究区属较典型的喀斯特地貌,出露地层以泥盆系和石炭系分布最广,岩性以碳酸盐岩为主。

1.2 样品采集与前处理

土壤-水稻样品采集于2017年7—11月,共采集样品1312件,土壤与水稻样品各656件。样品采集过程中,综合考虑农田的规模和周围环境等因素,选择长势较好的稻田,以GPS确定点位,采用单点取样的方式采集水稻,并收集水稻根部土壤。

土壤样品在室内自然风干后,拣出植物根系、石块等杂质,木锤捣碎后,用玛瑙研钵研碎,过0.83 mm(20目)尼龙筛,收集其中的一半装于信封袋中,用于测定土壤pH值;另一半土壤继续研磨,过0.15 mm(100目)尼龙筛,保存于信封袋中,用于测定土壤有机质、全量Cd和有效态Cd。水稻样品用去离子水清洗后,在80℃下烘干至恒质量,然后对稻米脱壳、粉碎,过0.15 mm(100目)尼龙筛,过筛后装袋保存,根、茎、叶粉碎后装袋,用于测定重金属Cd含量。

1.3 化学分析

实验检测项目有土壤重金属Cd全量以及有效态含量,水稻重金属Cd含量,土壤理化性质包括土壤pH、有机质。

土壤和水稻样品中Cd含量分析采用全消解的处理方法,采用美国环保署推荐的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 法^[14],由美国PerkinElmer公司生产的ELAN DRC-e型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定;土壤有效态Cd含量采用二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法,由美国PerkinElmer公司生产的型号为5300DV型等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测有效态Cd含量;土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法^[15];土壤pH值采用玻璃电极法,水土比为2.5:1。

分析过程中所用试剂均为优级纯,实验用水均为超纯水,所用器皿均在10%的硝酸中浸泡24 h以上。分析过程中加入GBW 07404(GSS-4)土壤成分分析标准物质、GBW 10045(GSB-23)湖南大米成分分析标准物质、GBW 07444(GSF-4)土壤形态成分分析标准物质和空白进行质量控制,分析样品的重复数为10%~15%。标准物质GBW 07404(GSS-4)中Cd的回收率范围在87.1%~116%,均值为99.6%,标准物质

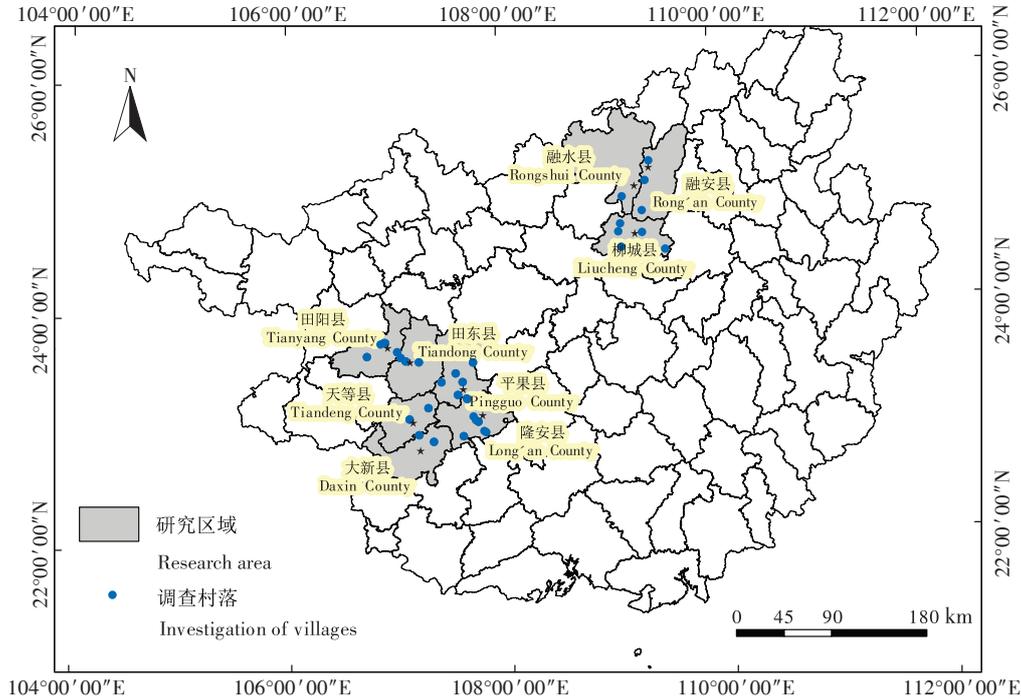


图1 研究区分布图

Figure 1 Distribution map of the study area

GBW 10045(GSB-23)中Cd的回收率范围在97.5%~112%,均值为106.0%,标准物质GBW 07444(GSF-4)中Cd的回收率范围在86.9%~107%,均值为94.7%。

1.4 统计分析

本研究中图形处理采用ArcGIS 10.2和Origin Pro 2017绘制;利用SPSS 19.0统计分析软件对原始数据进行描述性统计分析、相关性分析及多元回归分析等。

2 结果与分析

2.1 水田土壤基本理化性质

对研究区656件水田土壤样品的理化性质进行统计,结果见表1。

土壤pH值是土壤最重要的理化性质之一,是影响土壤中Cd有效性和植物吸收Cd的重要因子。由表1可以看出,研究区土壤pH介于4.6~9.0之间,均值为6.8,表现为中性土壤。广西岩溶地形分布广泛,而岩溶地形是石灰岩经过漫长的地质年代溶蚀而形成的。由于石灰岩中含有丰富的CaCO₃和MgCO₃等盐基性物质^[16],这些岩石经风化后产生氢氧离子,使得土壤偏碱性或中性。同处于镉异常区的贵州省,由石灰土发育的稻田土pH>7.5,土壤均偏碱性^[17]。

土壤有机质作为土壤理化性质中另外一个重要指标,其含量不仅能够影响土壤中Cd的积累,而且能够与Cd元素形成络合物,进而影响Cd不同形态之间

的迁移转化,进一步影响Cd的生物有效性^[18]。由表1可知,研究区水田土壤有机质含量在7.73~92.95 g·kg⁻¹范围内,均值为39.53 g·kg⁻¹,比广西耕层土壤有机质平均含量(26.7 g·kg⁻¹)高出48个百分点^[19]。土壤有机质含量偏高,这可能是由于水稻土长期淹水,水稻根茬、秸秆等植物残体腐烂后有机质还田。研究表明,在南方将秸秆连续两年返还到稻田后,土壤有机质含量平均增加2.4 g·kg⁻¹,增幅为8.0%^[20]。另一方面受到人为施肥等耕作活动影响,使得农田中有机质含量增加。

重金属有效态决定了其生物有效性,比土壤重金属全量更能体现出对农作物的危害程度,同时也决定了对环境造成的危害程度。由统计结果可以看出,水田土壤有效态Cd含量在0.028~5.875 mg·kg⁻¹,全量Cd浓度在0.078~7.893 mg·kg⁻¹。以《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—

表1 水田土壤理化性质

Table 1 Soil physical and chemical properties in paddy fields

项目 Item	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD
pH	4.6~9.0	6.8±0.67
有机质 OM/g·kg ⁻¹	7.730~92.95	39.53±10.44
有效态镉 DTPA-Cd/mg·kg ⁻¹	0.028~5.875	0.461±0.436
全量镉 Cd/mg·kg ⁻¹	0.078~7.893	1.057±1.042

2018)中农用地土壤污染风险筛选值为参考标准,水田土壤样点Cd超标率为41.9%。总体来看,水田土壤中重金属Cd表现出一定的累积特征。

2.2 水稻Cd含量特征

对广西高镉异常区采集的656件水稻不同器官中Cd含量进行统计,结果见表2。

由表2可知,重金属Cd在水稻不同器官中分布趋势表现为:根>茎>叶>籽粒。水稻籽粒中Cd含量均值为 $0.095 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,小于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)中稻米重金属Cd的限定值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,然而从水稻籽粒Cd含量范围($0.002 \sim 1.488 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)看,部分稻米中Cd存在超标现象,超标率为13.6%(89/656),可见高镉异常区土壤中重金属Cd已对水稻安全生产造成威胁。

2.3 土壤基本理化性质对稻米Cd含量的影响

为了解土壤基本理化性质对水稻籽粒Cd含量的影响,根据镉地球化学异常区内土壤重金属Cd的分布特征,将土壤重金属Cd分为5个等级,G1:小于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;G2: $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;G3: $1.0 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;G4: $2.0 \sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;G5: 大于 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,通过相关分析方法确定不同土壤Cd浓度下,土壤Cd含量和土壤基本理化性质与稻米Cd含量的相关关系。在相关性分析时,土壤有机质含量,土壤总Cd含量、EDTA可提取Cd含量和稻米Cd含量进行对数转化,以确保方差的均匀性。结果见表3。

土壤pH能够影响土壤中Cd的存在形态及Cd的迁移转化,从而影响水稻对Cd的吸收、转运与分布。由表3可知,在G1、G2、G3等级下,水稻籽粒Cd含量与土壤pH在0.01概率水平上相关性显著,且两者之间呈负相关,即水稻籽粒Cd浓度随着土壤pH的增加而降低,此结论与众多的研究结果一致^[21-23];而总Cd含量在G4、G5等级下,相关性检验结果显示两者之间不显著,这可能与在此Cd浓度范围内,样本量偏少有关。

有机质作为土壤组成的重要部分,与土壤有效态

表2 水稻不同器官Cd含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Cadmium content in different organs of rice($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

项目 Item	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD
籽粒 Grain	0.002~1.488	0.095±0.147
叶 Leaf	0.003~5.604	0.217±0.335
茎 Stem	0.043~7.414	0.523±0.781
根 Root	0.082~25.58	1.733±2.109

Cd含量之间关系密切,间接地对水稻吸收土壤中Cd产生一定的影响。在G2、G3、G4等级下,稻米中Cd含量与土壤有机质含量之间相关性检验的显著性水平为0.01,而在G5等级下,两者在0.05概率水平上相关性显著。且在这4个等级下,稻米Cd含量与有机质之间的 $|r|$ 在0.350~0.484之间,表明稻米Cd含量与土壤有机质之间存在相关关系,但是相关程度较低。同时两者之间呈现负相关关系,这可能是由于研究区镉异常区内水田土壤有机质含量整体偏高造成的。研究区有机质含量远高于广西土壤有机质的平均水平($26.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),而在土壤总Cd含量远高于GB 15618—2018中农用地土壤中重金属Cd筛选值的情况下,采集的656件水稻中籽粒超标率为13.57%,这可能是有机质中大量的官能团加大了对Cd的吸附而形成络合物或螯合物,抑制了Cd的有效性^[24],从而在一定程度上降低了水稻对土壤中Cd的吸收。

能够被DTPA缓冲溶液浸提出来的土壤中元素有效态可以在植物生长期被植物根系吸收。因此,有效态Cd含量的大小对水稻籽粒Cd累积有着重要的影响。由表3可知,在土壤总Cd浓度为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,即在G2等级下,稻米Cd含量与土壤有效态Cd含量在0.05概率水平上相关性显著,且呈正相关,

表3 水稻籽粒Cd含量与土壤理化性质相关性分析

Table 3 Correlation analysis between Cd content in rice grain and soil physical and chemical properties

等级 Grade	样本数量 Number of samples	pH	lg(OM)	lg(DTPA-Cd)	lg(T-Cd)
G1	266	-0.256**	-0.043 ^{NS}	0.110 ^{NS}	-0.128*
G2	130	-0.374**	-0.484**	0.178*	-0.139 ^{NS}
G3	171	-0.276**	-0.436**	0.265**	-0.004 ^{NS}
G4	54	-0.110 ^{NS}	-0.350**	0.463**	-0.067 ^{NS}
G5	35	-0.090 ^{NS}	-0.401*	-0.219 ^{NS}	0.009 ^{NS}

注:G1、G2、G3、G4、G5为土壤Cd含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的5个等级,分别为G1:<0.5,G2:0.5~1.0,G3:1.0~2.0,G4:2.0~3.0,G5:>3.0。表4、表5同。Cd-G为水稻籽粒中Cd含量;DTPA-Cd为土壤中DTPA(二乙三胺五乙酸)浸提Cd的含量;OM为土壤有机质含量;T-Cd为土壤总Cd含量;NS表示未在0.05的概率水平上相关性显著;*和**分别表示在0.05和0.01的概率水平上相关性显著。

Note:G1, G2, G3, G4, G5 indicate 5 grades of Cd content($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in soil, G1: <0.5, G2: 0.5~1.0, G3: 1.0~2.0, G4: 2.0~3.0, G5: >3.0. The same as table 4, table 5. Cd-G indicates that the content of Cd in rice seeds; DTPA-Cd indicates that the content of Cd extracted by DTPA (diethylenetriamine penta-acetic acid) in soil; OM indicates that the soil organic matter; T-Cd indicates that the total amount of Cd in the soil; NS means not significant correlation at the probability level of 0.05; * and ** means significant correlation at the probability level of 0.05 and 0.01, respectively.

相关系数为0.178。在G3、G4等级下, 稻米Cd含量与土壤有效态Cd含量之间相关性检验的显著性水平为0.01, 相关系数分别为0.265、0.463, 与相关研究结果具有一致性^[25-26]。总Cd浓度在 $<0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $\geq 3.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 即在G1、G5等级下, 相关性分析表明两者之间的相关性不显著。

土壤中重金属的全量是有效态含量的提供者, 是决定 Cd^{2+} 活性的重要影响因素。从表3可以看出, 当在总Cd浓度小于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度下, 稻米Cd含量与土壤全量Cd之间在0.05概率水平上显著相关, 但相关系数较低, 仅为-0.128, 表明两者相关程度较弱, 基本上不相关。其他浓度等级下, 相关性检验结果表明两者之间不显著。因此得出在一定浓度范围内水稻中Cd含量与土壤中全量无显著相关。

2.4 水稻籽粒Cd含量预测模型

一般而言, 植物对重金属的吸收主要取决于重金属在土壤中的有效态含量, 而土壤pH和土壤有机质含量是影响土壤中Cd生物有效性的最重要的两个因素^[27-29]。因此, 利用土壤有效态Cd含量、有机质和土壤pH通过逐步多元回归方法建立稻米Cd含量预测模型。土壤-作物系统中重金属拟合模型总体上可划分为线性模型和对数线性模型^[30-33]。因此, 为得到拟合程度更为精确的模型, 进行了线性拟合和对数线性拟合, 共有5种: 模型1: DTPA-Cd、pH、SOM均为对数; 模型2: DTPA-Cd为对数, pH、SOM为非对数; 模型3: DTPA-Cd为非对数, pH、SOM为对数; 模型4: DTPA-Cd、pH、SOM均为非对数; 模型5: DTPA-Cd、SOM为对数, pH为非对数。决定系数 R^2 是衡量模型拟合程度高低的一个重要指标, 具体结果见表4。

通过对比表4中不同Cd浓度下拟合模型的决定系数可以发现, G1的模型3, G2的模型5, G3和G4的模型4, 其决定系数明显高于其他模型的决定系数。除了在G1等级下模型3的决定系数在0.05概率水平上显著相关外, 其余3个等级的拟合模型的 R^2 则在0.01概率水平上显著相关, 表明这些模型均能较好地表征土壤理化性质与稻米Cd含量间的相关关系, 且拟合效果达到理想状态。而G5等级下, 5种模型的决定系数大小为: 模型1=模型3>模型5>模型2=模型4。模型具有相同的决定系数是因为在逐步分析回归分析过程中移除不相关的变量后, 保留了与因变量相关程度高的自变量, 因此选择模型1、3、5中的任意一个均可。综上, 在不同土壤Cd等级下得到的最佳拟合模型见表5。

表4 不同等级下不同拟合模型的决定系数(R^2)比较

Table 4 Comparison of determination coefficients(R^2) of different fitting models under different levels

拟合模型 Fitting model	G1	G2	G3	G4	G5
模型1 Model 1	0.111**	0.409**	0.336**	0.376**	0.161*
模型2 Model 2	0.108**	0.407**	0.339**	0.400**	0.145*
模型3 Model 3	0.122*	0.406**	0.355**	0.388**	0.161*
模型4 Model 4	0.119**	0.405**	0.356**	0.408**	0.145*
模型5 Model 5	0.108**	0.416**	0.330**	0.376**	0.161*

注: *和**分别表示回归模型在0.05和0.01的概率水平上相关性显著。

Note: * and ** indicate that the regression model is significantly correlated at the probability level of 0.05 and 0.01, respectively.

通过以上内容讨论得到了不同Cd浓度等级下水稻籽粒Cd含量的最佳预测模型, 为验证模型的预测效果, 现将模型的计算值与水稻Cd含量的实测值进行对比得到图2。为了较为直观地反映计算结果, 对模型所得计算值进行了相应转换。

从图2中预测模型的计算值和实测值的相关系数可知, 除了G5等级下模型的实测值与计算值在0.05概率水平上相关性显著外, 其他Cd浓度等级下均在0.01概率水平上相关性显著, 相关系数最高为0.644, 最低为0.349, 表明拟合模型的预测效果较理想, 具有较好的统计学意义。同时由图2可知, 在水稻籽粒Cd含量较低时, 拟合模型的计算值要高于实测值, 随着Cd浓度的增加, 计算值要低于实测值, 这两者之间会有一个明显的临界点。在G1、G2、G3、G4等级下, 临界点浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而在

表5 不同Cd含量范围下最佳拟合模型

Table 5 Best fit model under different cadmium content ranges

	关系式 Relational	R^2	P
G1	$\lg(\text{Cd-G})=1.561-3.782 \lg(\text{pH})+1.825$ DTPA-Cd	0.122	<0.001
G2	$\lg(\text{Cd-G})=5.145-0.280 \text{ pH}-2.448 \lg(\text{OM})+$ $1.039 \lg(\text{DTPA-Cd})$	0.416	<0.001
G3	$\lg(\text{Cd-G})=1.074-0.208 \text{ pH}-0.029 \text{ OM}+$ 0.589 DTPA-Cd	0.356	<0.001
G4	$\lg(\text{Cd-G})=-0.897-0.026 \text{ OM}+0.785$ DTPA-Cd	0.408	<0.001
G5	$\lg(\text{Cd-G})=0.791-1.322 \lg(\text{OM})$	0.161	0.017

注: Cd-G为水稻籽粒中Cd含量; DTPA-Cd为土壤中DTPA(二乙胺三胺五乙酸)浸提Cd的含量; OM为土壤有机质含量; pH为土壤酸碱度。

Note: Cd-G indicates that the content of Cd in rice seeds; DTPA-Cd indicates that the content of Cd extracted by DTPA (diethylenetriamine penta-acetic acid) in soil; OM indicates that the soil organic matter; pH indicates that the power of hydrogen of the soil.

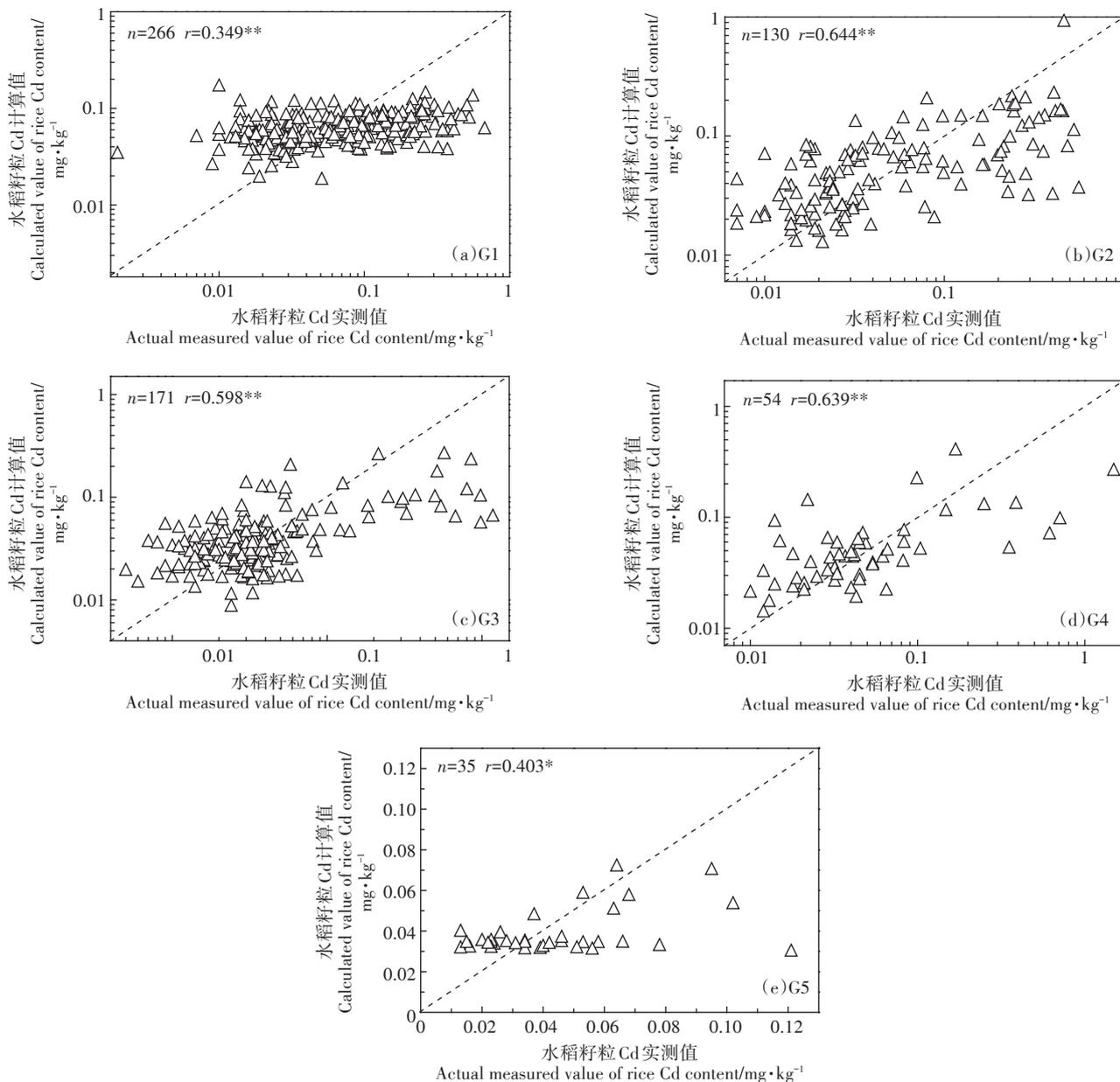


图2 水稻籽粒Cd含量实测值与计算值对比结果

Figure 2 Comparison of measured and calculated Cd content in rice grain

G5等级下,临界点浓度为 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这可能是因为在本次调查的656件水稻样品中,籽粒Cd含量低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样本比例为77%,使得随着水稻籽粒Cd含量的增大,模型计算值与实测值间的偏差逐渐增大。

3 讨论

3.1 镉异常区水稻安全

本研究调查区域具有显著的喀斯特地貌特征,喀斯特地貌的形成与碳酸盐岩的物理和化学性质具

有紧密联系。广西壮族自治区碳酸盐岩分布面积约为9.6万 km^2 ,约占全区陆地面积的40.7%^[34]。由碳酸盐岩风化形成的土壤中Cd、Pb、Hg等重金属普遍富集。李杰等^[35]发现广西南宁市郊水稻种植区农田土壤重金属主要来源于土壤母质,该地区碳酸盐岩中Cd含量达到 $0.567 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同样,地处广西西南部石灰岩地区的崇左市土壤中平均Cd含量为 $4.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[36]。在课题组前期研究中同样发现西江流域土壤中Cd含量变异程度大,水田土壤中Cd平均含量在 $0.787 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最大值可达到 $22.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[37],远超国

家环境质量标准。

前期的研究结果显示,广西镉异常区水田土壤Cd具有中等-中高等-高等潜在生态风险^[38],土壤重金属可以通过多种暴露途径被人摄取,最常见的包括农产品食用暴露、接触暴露和无意吸食土壤暴露^[39],其中农产品食用暴露是人体摄入Cd的主要来源。调查显示中国大陆大部分地区人体经稻米Cd摄入量占总Cd摄入量的比例约为30%~40%^[40]。此次在镉异常区采集的656件水稻样品中有13.6%的稻米Cd含量超标,可见,高镉异常区内水稻种植已经受到重金属Cd威胁,具有一定潜在危险,长期食用后会对人体健康造成不同程度的危害。相关性分析表明,在一定浓度范围内水稻籽粒中Cd含量与土壤全量Cd无显著相关,而与土壤有效态Cd含量显著相关。因此,可以通过施用改良剂降低土壤Cd的生物有效性,或调整农业种植结构,种植重金属低累积品种的水稻,从而降低稻米中重金属给人体健康带来的风险。

3.2 水稻Cd预测模型分析

通过对广西镉异常区土壤-水稻系统Cd含量特征分析,采用线性和对数线性模型的结合,运用逐步多元回归方法建立了水稻籽粒Cd含量与土壤有效态Cd和理化性质的函数关系(表5),从拟合模型可以看出水稻籽粒Cd含量随着土壤pH、有机质含量的增加而降低,而随着土壤有效态Cd含量的增加而增大。通过将预测模型的计算值与稻米Cd含量的实测值进行对比,两者之间的相关系数最高为0.644($P<0.01$),最低为0.349($P<0.01$),可见这些模型能够较好地预测实际大田水稻产区水稻籽粒Cd含量,其预测能力也因土壤中Cd浓度的不同而存在差异。

虽然拟合模型预测水平达到了显著预测程度,但其决定系数(R^2)与其他研究者的结果还存在一定差距。Cheng等^[41]利用8个水稻品种共35个水稻样品,建立水稻重金属含量与土壤DTPA提取的重金属含量之间的回归模型,所得模型的相关系数为0.73;汤丽玲^[33]在江苏省某3个郊区采集土壤-水稻样品82组,采用多元线性回归分析检验各项土壤理化性质对水稻籽粒Cd含量影响的显著性,所得对数模型相关系数为0.565。以上研究者所得模型是基于盆栽试验或小规模的田间试验,而此次调查样本均来自于实际大田水稻产区。实际大田水稻产区是一个高度复杂且不均匀的环境,土壤理化性质、水稻种植管理方式、气候等均与盆栽试验或小规模田间试验存在着一定的差异性。

当然针对实际大田水稻建立的Cd含量预测模型也取得了一定的研究进展。赵科理^[42]通过主成分分析法得到土壤Cd形态含量、pH、有机质和电导率是杂交水稻系统中Cd迁移累积的主要影响因素,并通过这些因素建立杂交水稻Cd的迁移模型,发现模型虽具有显著的拟合程度($R^2=0.72, P<0.01$),但几乎没有预测能力($r=0.21$)。而常规晚粳稻则受到土壤Cd形态含量、pH、有机质、电导率和砂粒含量等因子共同影响,所得模型达到了显著的拟合效果($R^2=0.81, P<0.01$),且模型的预测值与实测值具有显著的相关性($r=0.52, P<0.01$)。刘情等^[31]对水稻籽粒重金属含量与环境因子进行冗余分析和逐步回归分析,得到重金属Cd的弱酸溶解态和可还原态含量、氧化铝、氧化铁是建立水稻籽粒Cd含量线性预测方程的主要因子,方程具有显著性拟合水平($R^2=0.526, P<0.001$)。由此可以得出,针对实际大田水稻建立稻米Cd含量预测模型过程中,若对水稻品种和土壤理化性质进行综合考虑,那么拟合模型的精确度将会有所提高。

水稻对Cd的吸收主要受水稻品种、土壤条件和农业活动等不同条件的影响。由于此次调查的样本数量多,分布范围广,无法确定出每一株水稻品种而进行分类,另外本模型仅考虑了几个重要的土壤理化性质作为建模对象,没有加入更多的土壤其他理化性质,这两方面的原因对预测模型的预测效果产生了一定的影响。因此,所得水稻Cd含量预测模型还需进一步修改,应针对土壤类型和水稻品种进行细致归类,分析相关影响因子并结合国内外其他相关模型,从而提高模型的精确度,为镉异常区水稻安全生产提供参考价值。

4 结论

(1)研究区土壤呈中性(pH=6.8),有机质含量均值为 $39.53 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效态Cd含量为 $0.028 \sim 5.875 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,依照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),水田土壤样点Cd超标率为41.9%。

(2)水稻不同器官中Cd含量趋势表现为:根>茎>叶>籽粒。研究区水稻籽粒中Cd含量为 $0.002 \sim 1.488 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017),稻米Cd超标率为13.6%。可见镉异常区部分区域土壤中重金属Cd已对水稻安全生产造成威胁。

(3)依据镉异常区土壤Cd含量的不同,在不同浓

度等级下得到最佳预测模型分别为:

$$G1: \lg(\text{Cd-G}) = 1.561 - 3.782 \lg(\text{pH}) + 1.825 \text{DTPA-Cd} (R^2 = 0.122, P < 0.001)$$

$$G2: \lg(\text{Cd-G}) = 5.145 - 0.280 \text{pH} - 2.448 \lg(\text{OM}) + 1.039 \lg(\text{DTPA-Cd}) (R^2 = 0.416, P < 0.001)$$

$$G3: \lg(\text{Cd-G}) = 1.074 - 0.208 \text{pH} - 0.029 \text{OM} + 0.589 \text{DTPA-Cd} (R^2 = 0.356, P < 0.001)$$

$$G4: \lg(\text{Cd-G}) = -0.897 - 0.026 \text{OM} + 0.785 \text{DTPA-Cd} (R^2 = 0.408, P < 0.001)$$

$$G5: \lg(\text{Cd-G}) = 0.791 - 1.322 \lg(\text{OM}) (R^2 = 0.161, P = 0.017)$$

参考文献:

- [1] Baize D, Sterckeman T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 264(1/2): 127.
- [2] Davies B E, Vaughan J, Lalor G C, et al. Cadmium and zinc adsorption maxima of geochemically anomalous soils (Oxisols) in Jamaica[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2003, 15(3): 59-66.
- [3] Huang Y, Wang L, Wang W, et al. Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 3034-3042.
- [4] Jiang Y, Jiang S, Li Z, et al. Field scale remediation of Cd and Pb contaminated paddy soil using three mulberry (*Morus alba* L.) cultivars[J]. *Ecological Engineering*, 2019, 129: 38-44.
- [5] Xing W, Zheng Y, Scheckel K G, et al. Spatial distribution of smelter emission heavy metals on farmland soil[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(2).
- [6] 谢学锦, 程志忠, 张立生, 等. 中国西南地区七十六种元素地球化学图集[M]. 河北: 地质出版社, 2008: 138-152.
XIE Xue-jin, CHENG Zhi-zhong, ZHANG Li-sheng, et al. Seventy-six element geochemical atlas of southwest China[M]. Hebei: Geological Publishing House, 2008: 138-152.
- [7] Li Z, Li L, Chen G P J. Bioavailability of Cd in a soil-rice system in China: soil type versus genotype effects[J]. *Plant & Soil*, 2005, 271(1/2): 165-173.
- [8] Liu J, Li K, Xu J, et al. Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes[J]. *Field Crops Research*, 2003, 83(3): 271-281.
- [9] Basta N T, Ryan J A, Chaney R L. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1): 49-63.
- [10] McBride M. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH[J]. *Soil Science*, 2002, 167(1): 62-67.
- [11] Li F, Okazaki M, Zhou Q. Evaluation of Cd uptake by plants estimated from total soil Cd, pH, and organic matter[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 71(4): 714-721.
- [12] Adams M L, Zhao F J, McGrath S P, et al. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 532-541.
- [13] Zhang M K, Liu Z Y, Wang H. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2010, 41(7): 820-831.
- [14] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 117-122.
CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, CHEN Huang, et al. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 117-122.
- [15] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 109-110.
Chinese Soil Society. Analytical method of soil agricultural chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Publishing House, 1999: 109-110.
- [16] 谢传维. 广西岩溶地区土壤类型及特性[J]. *广西农学院学报*, 1982(1): 83-93.
XIE Chuan-wei. Soil types and characteristics in karst areas of Guangxi[J]. *Journal of Guangxi Agricultural College*, 1982(1): 83-93.
- [17] 童倩倩, 李莉婕, 韩峰, 等. 基于GIS的贵州省稻田土壤养分及pH时空演变特征[J]. *西南农业学报*, 2017, 30(5): 1121-1126.
TONG Qian-qian, LI Li-jie, HAN Feng, et al. Temporal and spatial evolution characteristics of paddy soil nutrients and pH based on GIS [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2017, 30(5): 1121-1126.
- [18] 孙花, 谭长银, 黄道友, 等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2011, 34(4): 82-87.
SUN Hua, TAN Chang-yin, HUANG Dao-you, et al. Effects of soil organic matter on the accumulation, availability and chemical speciation of heavy metal[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2011, 34(4): 82-87.
- [19] 杨帆, 徐洋, 崔勇, 等. 近30年中国农田耕层土壤有机质含量变化[J]. *土壤学报*, 2017, 54(5): 1047-1056.
YANG Fan, XU Yang, CUI Yong, et al. Variation of soil organic matter content in croplands of China over the last three decades[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(5): 1047-1056.
- [20] 杨帆, 李荣, 崔勇, 等. 我国南方秸秆还田的培肥增产效应[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(1): 10-14.
YANG Fan, LI Rong, CUI Yong, et al. Effect of straw returning on improving soil fertility and increasing crop yield in Southern China[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2011(1): 10-14.
- [21] 陈宏坪, 戴碧川, 杨新萍, 等. 土壤与水稻籽粒镉含量相关性分析及水稻产地土壤镉临界值的研究[J]. *土壤*, 2018, 50(2): 361-368.
CHEN Hong-ping, DAI Bi-chuan, YANG Xin-ping, et al. Cadmium (Cd) threshold values of paddy soils to brown rice as determined by Cd concentrations in soils and rice grains as well as soil properties[J]. *Soils*, 2018, 50(2): 361-368.
- [22] 陈楠, 张昊, 杨慧敏, 等. 土壤pH对土壤镉形态及稻米镉积累的影响[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(2): 176-182, 209.
CHEN Nan, ZHANG Hao, YANG Hui-min, et al. Effects of soils pH

- on soil cadmium formations and its accumulation in rice[J]. *Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences)*, 2018, 44(2):176-182, 209.
- [23] 廖启林, 刘 聪, 王 轶, 等. 水稻吸收 Cd 的地球化学控制因素研究——以苏锡常典型区为例[J]. *中国地质*, 2015, 42(5):1621-1632.
- LIAO Qi-lin, LIU Cong, WANG Yi, et al. Geochemical characteristics of rice uptake of cadmium and its main controlling factors: A case study of the Suxichang (Suzhou-Wuxi-Changzhou) typical area[J]. *Geology in China*, 2015, 42(5):1621-1632.
- [24] 杜彩艳, 祖艳群, 李 元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. *云南农业大学学报(自然科学)*, 2005, 20(4):539-543.
- DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effect of pH and organica matter on the bioavailability Cd and Zn in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University(Natural Sciences)*, 2005, 20(4):539-543.
- [25] 程旺大. 水稻籽粒有毒重金属含量的基因型和环境效应研究[D]. 杭州:浙江大学, 2004:23-25.
- CHENG Wang-da. Genotypic and environmental effect of toxic heavy metal concentrations in rice grains[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004:23-25.
- [26] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84-91.
- [27] Barančková G, Madams M, Rybář O. Crop contamination by selected trace elements[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2004, 4(1):37-42.
- [28] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. *化工环保*, 2004, (1):24-28.
- WANG Xue-feng, YANG Yan-qin. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2004, (1):24-28.
- [29] 刘 霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2006(增刊1):407-410.
- LIU Xia, LIU Shu-qing. Progress in research on relationship between heavy metal speciation and bioavailability in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006(Suppl1):407-410.
- [30] 韩爱民, 蔡继红, 屠锦河, 等. 水稻重金属含量与土壤质量的关系[J]. *环境监测管理与技术*, 2002, 14(3):27-28, 32.
- HAN Ai-min, CAI Ji-hong, TU Jin-he, et al. Correlation of heavy metals contained in paddy rice and soil quality[J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2002, 14(3):27-28, 32.
- [31] 刘 情, 陈红燕, 唐豆豆, 等. 苏南典型区土壤-水稻系统中重金属迁移特征及定量模型研究[J]. *环境科技*, 2016, 29(4):20-25.
- LIU Qing, CHEN Hong-yan, TANG Dou-dou, et al. Migration characteristics and quantitative model of heavy metals in the typical polluted areas of southern Jiangsu Province[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 29(4):20-25.
- [32] 刘 影, 黄 耀. 水稻籽粒镉积累模型[J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(1):4-8.
- LIU Ying, HUANG Yao. New statistical model for quantifying Cd content in brown rice grains[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(1):4-8.
- [33] 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 Li-ling. 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.
- [34] 刘 旭, 顾秋蓓, 杨 琼, 等. 广西象州与横县碳酸盐岩分布区土壤中 Cd 形态分布特征及影响因素[J]. *现代地质*, 2017, 31(2):374-385.
- LIU Xu, GU Qiu-bei, YANG Qiong, et al. Distribution and influencing factors of cadmium geochemical fractions of soils at carbonate covering area in Hengxian and Xiangzhou of Guangxi[J]. *Geoscience*, 2017, 31(2):374-385.
- [35] 李 杰, 朱立新, 战明国, 等. 南方典型丘陵区酸性土壤重金属地球化学分布特征及来源分异解析[J]. *地质学报*, 2016, 90(8):1978-1987.
- LI Jie, ZHU Li-xin, ZHAN Ming-guo, et al. The geochemical distribution characteristics and source analysis of heavy metals in the typical hilly acidic soil region of south China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8):1978-1987.
- [36] 吴玉峰. 广西典型高背景镉地区的生态风险评价[D]. 南宁:广西师范学院, 2016:5-10.
- WU Yu-feng. Ecological risk assessment of the typical high cadmium background in Guangxi[D]. Nanning: Guangxi Teachers Education University, 2016:5-10.
- [37] 宋 波, 杨子杰, 张云霞, 等. 广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(4):1888-1900.
- SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, et al. Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy soil in high cadmium anomaly area of Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4):1888-1900.
- [38] 宋 波, 王佛鹏, 周 浪, 等. 广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(5):2443-2452.
- SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, et al. Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy soil in high cadmium anomaly area of Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5):2443-2452.
- [39] 陈同斌. 区域土壤环境质量[M]. 北京:科学出版社, 2015:4-11.
- CHEN Tong-bin. Regional soil environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2015:4-11.
- [40] 程旺大, 姚海根, 吴 伟, 等. 土壤-水稻体系中的重金属污染及其控制[J]. *中国农业科技导报*, 2005, 7(4):51-54.
- CHENG Wang-da, YAO Hai-gen, WU Wei, et al. Heavy metal pollution and its control measures in soil rice system[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2005, 7(4):51-54.
- [41] Cheng W D, Zhang G P, Yao H G, et al. Possibility of predicting heavy-metal contents in rice grains based on DTPA-extracted levels in soil[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 2004, 35(19/20):2731-2745.
- [42] 赵科理. 土壤-水稻系统重金属空间对应关系和定量模型研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010:133-146.
- ZHAO Ke-li. Spatial relationships of heavy metals in soil-rice system and the quantitative model[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010:133-146.