

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.04.012

典型矿区周边水田土壤 Cd 生物有效性研究

徐景焯¹, 李湘凌^{1,2}, 卢新哲^{3,4}, 张子健¹, 魏迎春^{3,4}

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省矿产资源与矿山环境工程技术研究中心, 安徽 合肥 230009; 3. 自然资源部平原区农用地生态评价与修复工程技术创新中心, 浙江 杭州 311200; 4. 浙江省地质调查院, 浙江 杭州 311200)

摘要:为遴选可有效表征农田土壤 Cd 生物有效性的指标, 文章采集浙江某地 20 组稻米及其协同土壤, 分析稻米 Cd 质量比、土壤的基本理化性质、Cd 总质量比、不同浸提态 Cd 质量比及欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference, BCR)形态。结果表明: 稻米 Cd 质量比为 0.01~0.51 mg/kg, 土壤 Cd 质量比为 0.17~3.15 mg/kg, 稻米 Cd 富集系数为 0.04~1.42; 土壤 Cd 主要以弱酸态(40.5%)和还原态(37.1%)存在, 二乙烯三胺五乙酸(diethylenetriaminepentaacetic acid, DTPA)浸提土壤 Cd 能力最强(15.6%); 基于 $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 构建的三次函数建立的回归模型可解释稻米 Cd 57.4% 方差, $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 可以作为表征水稻土壤 Cd 生物有效性的指标, 基于水稻土壤 Cd 生物有效性可提高污染风险评价的科学性。

关键词:土壤; 形态; 生物有效性; Cd; 水稻

中图分类号: X171.5

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2024)04-0508-08

Bioavailability of cadmium in paddy soils around typical mining area

XU Jingye¹, LI Xiangling^{1,2}, LU Xinzhe^{3,4}, ZHANG Zijian¹, WEI Yingchun^{3,4}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Province Engineering Research Center for Mineral Resources and Mine Environments, Hefei 230009, China; 3. Technology Innovation Center of Ecological Evaluation and Remediation of Agricultural Land in Plain Area, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 311200, China; 4. Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311200, China)

Abstract: To select indicators that can effectively characterize the bioavailability of cadmium (Cd) in farmland soil, this paper, based on 20 sets of rice and its synergistic soil from an area in Zhejiang Province, analyzed the Cd content of rice, the basic physical and chemical properties of soil, the total amount of Cd, the Cd content of different extractable states and the European Community Bureau of Reference (BCR) form. The results show that the Cd content of rice is 0.01-0.51 mg/kg, the Cd content of soil is 0.17-3.15 mg/kg, the bioconcentration factor of Cd in rice is 0.04-1.42; the soil Cd is mainly in acid-soluble states (40.5%) and reducible states (37.1%), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) has the strongest ability to extract soil Cd (15.6%); the regression model based on the cubic function constructed by $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ can explain 57.4% variance of Cd in rice, hence $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ is preferably chosen as an indicator of Cd bioavailability in rice soil, and research based on the Cd bioavailability in rice soil can make pollution risk assessment more scientific.

Key words: soil; fractionation; bioavailability; cadmium (Cd); rice

Cd 是土壤中广泛存在的微量元素之一, 具有难降解、易累积及生物毒性强等特点^[1]。受人类

活动影响, 土壤 Cd 污染加剧, 目前我国约 $2.8 \times 10^9 \text{ m}^2$ 的农业耕地土壤受到 Cd 污染^[2], 对农产

收稿日期: 2022-04-06; 修回日期: 2022-05-17

基金项目: 浙江省重点研发计划资助项目(2021C04020); 浙江省自然资源厅科技资助项目(202045)和浙江省地勘资金资助项目(2019007; 2020006)

作者简介: 徐景焯(1997—), 女, 安徽滁州人, 合肥工业大学硕士生;

李湘凌(1969—), 女, 四川遂宁人, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: lixiangling_hfut@126.com.

品尤其是稻米安全生产形成潜在威胁。掌握土壤Cd生物有效性是降低水稻土壤Cd污染危害并保障稻米质量安全的基础。

盆栽条件下,土壤Cd质量比与水稻根茎及稻谷Cd质量比均呈现显著正相关性^[3-4];田间条件下,部分研究发现稻米Cd质量比与土壤Cd质量比也呈现极显著正相关性^[5],大多数研究发现两者间无显著相关性或线性关系,常出现土壤Cd超标稻米不超标或土壤Cd不超标而稻米超标的情况^[6-7],这往往与土壤重金属Cd形态或有效态差异有关^[8-9]。化学提取法是基于土壤Cd形态研究水稻土壤Cd生物有效性的一类方法^[10],该方法采用不同化学溶液按照一定方法提取土壤中Cd,并根据浸提液Cd与农产品Cd质量比采用回归方法开展相关工作^[11]。

Cd化学提取法包括一步提取法和逐步顺序提取法。其中,一步提取法(浸提态)一般采用稀酸溶液、络合剂、中性盐溶液作为土壤有效态重金属的提取剂,主要提取剂有:HCl、HNO₃、二乙烯三胺五乙酸(diethylene triamine pentaacetic acid, DTPA)、乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)、CaCl₂、NH₄OAc、NaNO₃和去离子水等^[12-14]。常用逐步提取法包括 Tessier法和欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference, BCR)法。Tessier法^[15]将重金属分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态等5种形态,BCR法^[16]将重金属分为酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态等4种形态。不同形态Cd本质是与土壤矿物、有机质等结合重金属在不同条件下可进入土壤溶液的Cd质量比,形态与土壤Cd生物有效性密切相关。选择合适指标表征土壤Cd生物有效性,对降低土壤Cd污染危害,保障稻米质量和合理利用土地具有积极意义^[17]。

因此,本研究以水稻土壤-稻米为研究对象,采用化学提取法研究水稻土壤Cd形态,在形态分析基础上,采用回归分析法研究土壤Cd生物有效性并提出表征生物有效性的指标,为存在潜在Cd污染危害的农田合理利用提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于浙江中北部地区,地形地貌特征呈西面高、东北低的阶梯形地势。气候属于东亚

季风气候,四季分明,雨量充沛,降水时间分布季节性明显,主要集中在5—6月。研究区位于扬子板块和华南板块2个一级构造单元拼合带北东端,江山—绍兴深大断裂横贯全区,区内新老地层均有发育,地质构造复杂,岩浆活动频繁,变质作用强烈。研究区农田利用类型主要为水田、旱地和园地,种植单季水稻和景观苗木等;土壤类型以水稻土为主,少量潮土;成土母质主要为湖沼相沉积物,其次为中更新统红土再积物^[18]。

1.2 样品的采集

样点的布设根据研究区内农田和潜在污染源分布情况进行,水稻样品采集采用“五点梅花”采样法,即选取一个主样方同时在四周4个子样方采集稻穗,采集样方面积约为0.7 m×0.7 m,5件子样品合成1件水稻样品,每处取水稻10~20株,构成组合样,保证稻穗质量大于500 g。同时配套采集对应根系土壤,采样深度为0~20 cm,共采集20组水稻及根系土样品,采样点分布如图1所示。

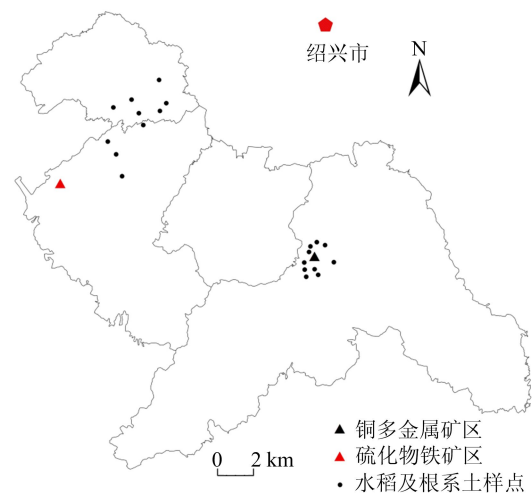


图1 研究区采样点分布示意图

土壤经室温风干去除植物根系、石块等杂物后,敲碎过20目(0.90 mm)尼龙筛后备用。稻穗经脱粒、晾干、脱壳后,采用锤式旋风磨加工过80目筛备用。

1.3 样品测试分析

样品测试分析工作主要由广州澳实分析检测中心承担,浸提态实验在合肥工业大学资源与环境学院实验室完成。严格按照文献^[19-21]的标准要求进行样品的分析。采用国家标准物质系列并插入重复样进行分析质量监控,测试分析合格率在90%以上、检出限、回收率及分析灵敏度均

符合相关规范要求。

土壤基本理化性质分析:采用重铬酸钾氧化法测定有机质(organic matter, OM)质量比;采用离子选择电极测 pH 值;采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)。

土壤 Cd 分析:用王水消解,等离子体发射光谱与等离子体质谱仪进行分析。

Cd 形态测定:按 GB/T 25282—2010《土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序》,将土壤中重金属的形态分为弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态。

Cd 浸提态提取:分别采用 0.1 mol/L HCl、0.43 mol/L HNO₃、0.1 mol/L CaCl₂、1 mol/L NH₄OAc、0.005 mol/L DTPA 和 0.05 mol/L EDTA 等浸提剂,控制土液比 1:5,以 180 次/min 的速度振荡 2 h 后于离心机以 3 000 r/min 的速度离心 10 min;吸取上清液过 0.45 μm 滤膜后用电感耦合等离子质谱仪测定溶液中重金属质量比。

稻米 Cd 测定:稻米 80 目筛,用王水消解、石墨炉加热后冷却、用盐酸定容,再用等离子体发射光谱和质谱仪综合分析。

测试分析仪器:Agilent 7500 等离子体质谱仪(美国安捷伦);Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱(美国安捷伦);Elan 6000 电感耦合等离子体质谱(美国 Perkin Elmer)。

1.4 数据处理与统计分析

土壤和水稻重金属质量比统计分析采用 IBM SPSS Statistics 24 软件进行分析;绘图由 MAPGIS 67、Origin 2018 完成;其他数据分析在 Excel 2016 中进行。

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质及 Cd 质量比

土壤基本理化性质见表 1 所列。

表 1 土壤理化性质及 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 统计特征

指标	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数/%
pH 值	4.71	7.25	0.66	12.0	
CEC/(cmol/kg)	1.07	10.45	4.82 ^a	2.54	52.7
$\omega(\text{OM})/(\text{mg}/\text{kg})$	10.64	55.98	44.95 ^b	12.81	31.1
$\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}/(\text{mg}/\text{kg})$	0.17	3.15	0.39 ^b	0.72	115.8

图 1 中,统计数 $n=20$;a 表示该数据为算术平

均值;b 表示该数据中位值;变异系数均用算术平均值计算。土壤 pH 值为 4.71~7.25,土壤总体为酸性土壤;CEC 平均值为 4.82 cmol/kg,土壤的保肥能力较弱;OM 质量比中位数为 44.95 mg/kg,土壤 OM 质量比较高^[22]。土壤 Cd 质量比 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 范围为 0.17~3.15 mg/kg,中位值为 0.39 mg/kg,为浙江省土壤环境背景值^[10]的 2.48 倍。 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 变异系数为 115.78%,高于 100%,根据文献^[23]分类标准, $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 为强变异,空间分异较大,土壤 Cd 受外界干扰显著。

2.2 土壤 Cd 浸提态

本研究用 HCl、HNO₃、CaCl₂、NH₄OAc、DT-PA 浸提得到的 Cd 质量比分别用 $\omega(\text{HCl-Cd})$ 、 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{NH}_4\text{OAc-Cd})$ 、 $\omega(\text{DTPA-Cd})$ 、 $\omega(\text{EDTA-Cd})$ 表示。不同浸提态 Cd 质量比见表 2 所列。由表 2 可知, $\omega(\text{HCl-Cd})$ 、 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{NH}_4\text{OAc-Cd})$ 、 $\omega(\text{DTPA-Cd})$ 、 $\omega(\text{EDTA-Cd})$ 的范围分别为 0.02~0.52 mg/kg、0.03~0.52 mg/kg、0.04~0.28 mg/kg、0.01~0.45 mg/kg、0.01~0.55 mg/kg、0.02~0.36 mg/kg,均值分别为 0.09、0.09、0.06、0.07、0.10、0.06 mg/kg。不同浸提态 Cd 质量比均值依次为: $\omega(\text{DTPA-Cd}) > \omega(\text{HNO}_3\text{-Cd}) > \omega(\text{HCl-Cd}) > \omega(\text{NH}_4\text{OAc-Cd}) > \omega(\text{EDTA-Cd}) > \omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 。浸提态质量比变异系数表明,除 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 外,其余浸提态质量比变异系数均大于 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 变异系数 115.8%,以 $\omega(\text{NH}_4\text{OAc-Cd})$ 变异最大为 160.8%。

土壤 Cd 浸提率(提取态质量比与土壤 Cd 质量比的比值)均值如图 2 所示,从高到低依次是: $\omega(\text{DTPA-Cd})$ 为 15.6%、 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 为 15.2%、 $\omega(\text{HCl-Cd})$ 为 13.5%、 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 为 10.1%、 $\omega(\text{EDTA-Cd})$ 为 9.5%、 $\omega(\text{NH}_4\text{OAc-Cd})$ 为 9.3%。HNO₃ 和 HCl 均为酸性强交换能力提取剂,主要去除土壤中可交换态金属及被碳酸盐吸附的金属,同时还可将束缚在土壤无定形铁锰氧化物和有机质中的 Cd 置换出来。较强酸性条件下, H⁺ 能和土壤 Cd 与氧、氯、硫等形成的 Cd(NH₃)²⁺、Cd(CN)⁺、CdCl⁺ 等多种配位离子发生离子交换作用^[24]。CaCl₂ 和 NH₄OAc 均为中性盐,CaCl₂ 的主要浸提机制是浸提液中 Ca²⁺ 及其从土壤胶体上交换出的 H⁺ (或 Al³⁺) 直接或间接通过离子交换途径提取土壤 Cd²⁺^[25], CaCl₂-Cd 代表了最容易释放进入土壤溶液

Cd^[26];NH₄OAc 为较强酸碱缓冲能力的弱代换剂,通过阳离子 NH₄⁺ 的交换作用和 OAc⁻ 的络合作用提取土壤 Cd^[27]。因此,无机酸性提取剂的 Cd 提取率通常大于中性盐的 Cd 提取率。

DTPA 和 EDTA 均是络合能力较强的有机络合剂,可提取土壤中可交换态、碳酸盐结合态、部分铁锰氧化物结合态、硫化物和有机物结合态 Cd^[28],并形成较稳定络合物存在于提取液中,在一定程度上模拟作物根系分泌物对金属元素的络合、活化作用^[29]。

表 2 不同浸提态 Cd 质量比描述性统计(n=20)

浸提态	最小值/ (mg/kg)	最大值/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	标准差	变异 系数/%
HCl-Cd	0.02	0.52	0.09	0.12	134.1
HNO ₃ -Cd	0.03	0.52	0.09	0.11	122.8
CaCl ₂ -Cd	0.04	0.28	0.06	0.06	104.5
NH ₄ OAc-Cd	0.01	0.45	0.07	0.12	160.8
DTPA-Cd	0.01	0.55	0.10	0.12	125.5
EDTA-Cd	0.02	0.36	0.06	0.08	131.7

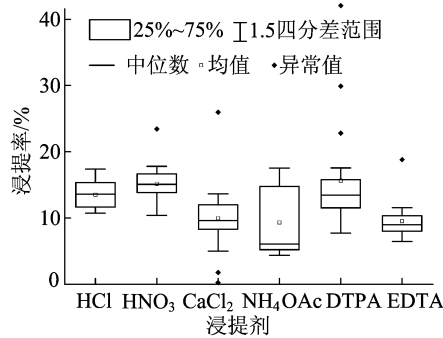


图 2 不同浸提剂的 Cd 浸提率比较

2.3 土壤 Cd 形态

土壤中弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残余态 Cd 质量比,分别记作 $w(\text{ACI-Cd})$ 、 $w(\text{KRE-Cd})$ 、 $w(\text{KOX-Cd})$ 、 $w(\text{RES-Cd})$, 范围分别为 0.06~1.31 mg/kg、0.05~1.88 mg/kg、0.01~0.17 mg/kg、0.02~0.2 mg/kg, 其均值依次为 0.26、0.28、0.04、0.08 mg/kg, 变异系数均超过了 100%, 其中, $w(\text{KRE-Cd})$ 变异系数 151.6%, 显著超过了 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 的 115.8%; $w(\text{ACI-Cd})$ 的变异系数 116.4%、 $w(\text{KOX-Cd})$ 的 108.5% 与 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 变异系数基本相当; $w(\text{RES-Cd})$ 变异系数低, 为 57.2%。不同形态 Cd 占总量的比例依次是: $w(\text{ACI-Cd})$ 为 40.5%、 $w(\text{KRE-Cd})$ 为 37.1%、 $w(\text{RES-Cd})$ 为 16.3%、 $w(\text{KOX-Cd})$ 为 6.1%, $w(\text{ACI-Cd})$ 与 $w(\text{KRE-Cd})$ 比例相当, 两者比例之和约占总量 78%, 这与苏南地区^[30] 稻田

土壤中 Cd 的形态分布的顺序一致。

2.4 土壤 Cd 生物有效性分析

稻米 Cd 质量比 $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 如图 3 所示, 由图 3 可知, $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 范围为 0.01~0.51 mg/kg, 其变异系数为 90.2% (低于土壤 Cd 质量比变异), 为强变异。稻米 Cd 富集系数如图 4 所示, 由图 4 可知, 富集系数范围为 0.04~1.42, 平均值为 0.34, 其中: 1 个样点 Cd 的富集系数大于 1; 4 个样点 Cd 的富集系数大于 0.67。稻米 Cd 富集系数 97.4% 虽然为强变异, 但其变异系数均小于 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 及其不同形态 Cd 质量比的变异系数, 这在某种程度上表明土壤重金属的生物有效性不仅受控于土-水-根界面, 可能与地上转运及选择性累积作用过程有关^[31]。

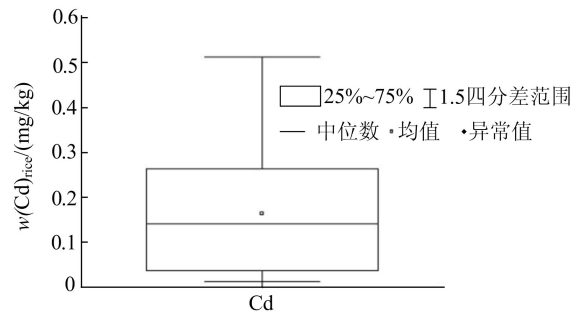


图 3 稻米 Cd 质量比箱图

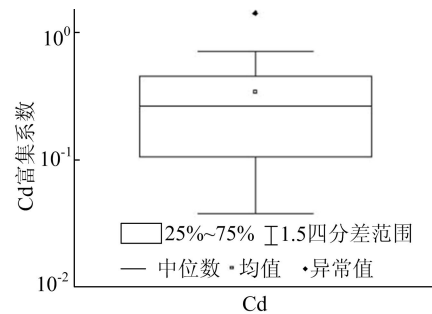


图 4 稻米 Cd 富集系数箱图

土壤理化性质、 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 、不同浸提态 Cd 质量比和不同 Cd 形态质量比与 $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 关系如图 5 所示。由于土壤及稻米 Cd 质量比不符合正态分布, 进行两者的 Spearman 相关性分析。相关性分析结果表明, $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 与土壤 pH 值、CEC、 $w(\text{OM})$ 、 $w(\text{NH}_4\text{OAc-Cd})$ 、 $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 、 $w(\text{DTPA-Cd})$ 、 $w(\text{EDTA-Cd})$ 、 $w(\text{KOX-Cd})$ 和 $w(\text{RES-Cd})$ 均无显著相关性, 与 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 的 $R=0.558$, $P=0.011$ 、 $w(\text{HCl-Cd})$ 的 $R=0.540$, $P=0.014$ 、 $w(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 的 $R=0.521$, $P=0.018$ 、 $w(\text{ACI-Cd})$ 的 $R=0.469$, $P=0.037$ 、 $w(\text{KRE-Cd})$ 的 $R=0.655$, $P=0.002$ 显著正相关。

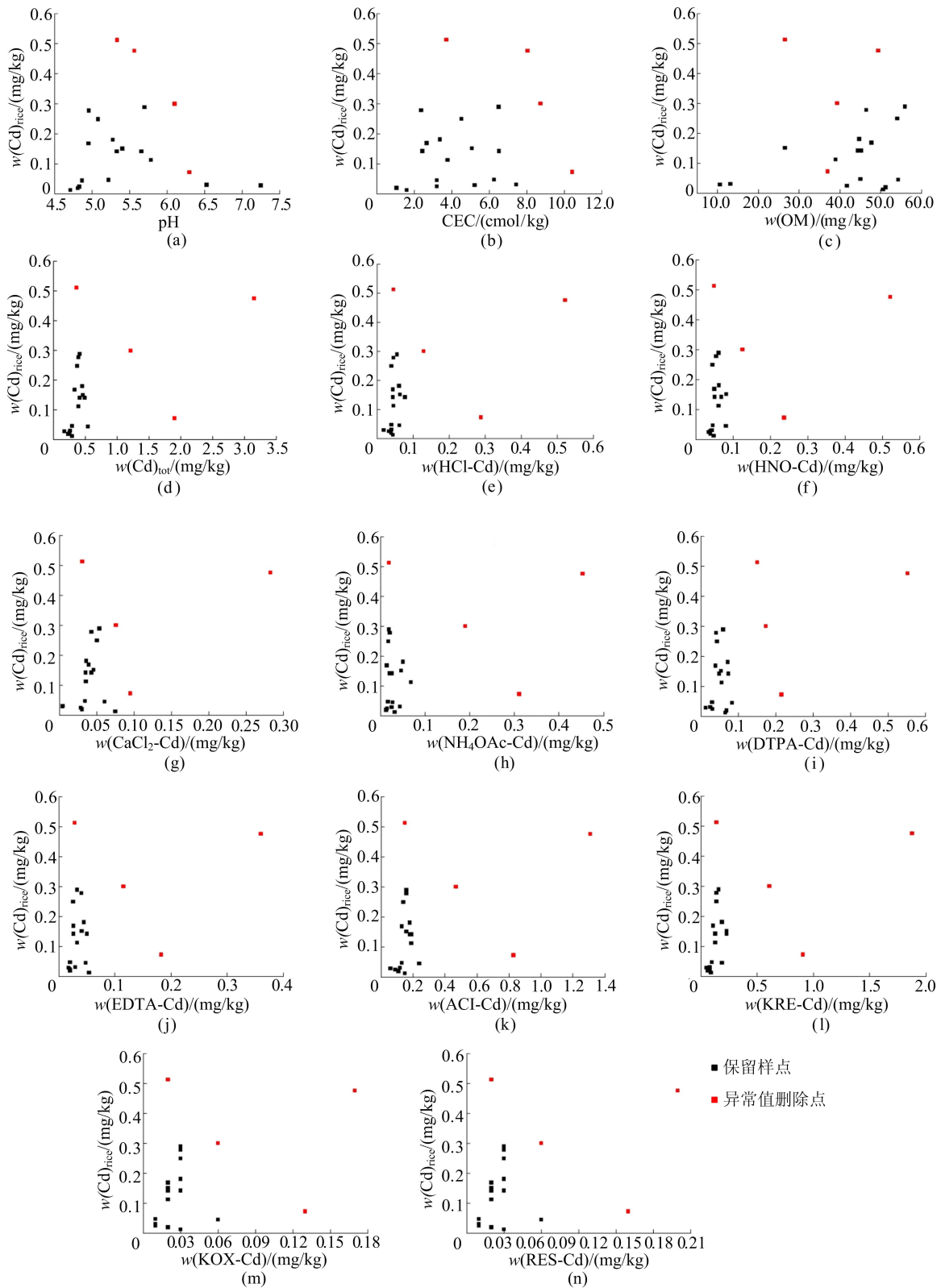


图 5 水稻 Cd 与土壤理化性质、Cd 及其形态散点图

剔除质量比异常值后,土壤和稻米质量比经 S-W 检验符合正态分布, Pearson 相关性分析表明, $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 仅与土壤 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 的 $R=0.502, P=0.047$ 和 $w(\text{KRE-Cd})$ 的 $R=0.515, P=0.041$ 显著正相关,与土壤 pH 值、

CEC、OM、其余浸提态-Cd 和形态-Cd 质量比均无显著相关性。

基于剔除异常值后的土壤 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 及不同浸提态 Cd 质量比、不同形态 Cd 质量比构建的 $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 回归方程见表 3 所列。

表 3 模型汇总和参数估计

变量	类型	回归方程	R ²	P
$\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$	线性	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = 0.463\omega(\text{Cd})_{\text{tot}} - 0.047$	0.252	0.047
	三次	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -9.107[\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}]^3 + 33.123\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}^2 - 34.948\omega(\text{Cd})_{\text{tot}} + 0.779$	0.704	0.002
	S型	$\ln \omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -0.661[\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}]^{-1} - 0.526$	0.441	0.005
$\text{HNO}_3\text{-Cd}$	三次	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = 18.224[\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})]^3 - 1486.141\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd}) - 0.585$	0.402	0.035
	S型	$\ln \omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -0.122[\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})]^{-1} - 0.175$	0.305	0.026
$\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$	三次	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -14.218[\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})]^3 + 664.861[\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})]^2 - 6549.067\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd}) + 0.073$	0.574	0.014
$\omega(\text{EDTA-Cd})$	三次	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = 33.062[\omega(\text{EDTA-Cd})]^3 - 319.546[\omega(\text{EDTA-Cd})]^2 - 2290.071\omega(\text{EDTA-Cd}) - 0.469$	0.485	0.041
	线性	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = 0.872\omega(\text{KRE-Cd}) + 0.004$	0.265	0.041
	三次	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -0.025[\omega(\text{KRE-Cd})]^3 + 26.116[\omega(\text{KRE-Cd})]^2 - 97.945\omega(\text{KRE-Cd}) - 0.064$	0.525	0.026
$\omega(\text{KRE-Cd})$	S型	$\ln \omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -0.168[\omega(\text{KRE-Cd})]^{-1} - 1.008$	0.505	0.002
	三次	$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = 5.27[\omega(\text{KRE-Cd})]^3 + 223[\omega(\text{KRE-Cd})]^2 - 4800\omega(\text{KRE-Cd}) - 0.038$	0.493	0.037

从表 3 可以看出,基于 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 构建的所有函数模型均具有显著性意义,两者之间的正相关性说明总量是控制有效态质量比高低的主要因素,Cd 全量越高的土壤,其生物有效性就越高^[32]。但线性方程的可决系数 $R^2 = 0.252$ 较低,表明 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 之间并非简单的线性关系。回归结果以三次方程 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -9.107 \times [\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}]^3 + 33.123 [\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}]^2 - 34.948 \times [\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}] + 0.779$ ($R^2 = 0.704, P = 0.002$) 最优,可解释 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 的 70.4% 变化。

基于 $\omega(\text{浸提态-Cd})$ 构建的所有模型中,除了 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 的三次以及 S 型回归方程, $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 与 $\omega(\text{EDTA-Cd})$ 和 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 的三次回归方程的显著性水平符合要求外,其余 $\omega(\text{浸提态-Cd})$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 回归方程显著性水平 ($P > 0.05$),均不符合要求。其中, $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 的三次回归方程 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}} = -14.218 \times [\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})]^3 + 664.861 [\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})]^2 - 6549.067\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd}) + 0.073$ ($R^2 = 0.574, P = 0.014$) 拟合最好。由于 CaCl_2 提取液提取时土水混合液的性质与自然状况下土壤溶液的 pH 值、离子浓度较为接近,可较好地表征重金属的释放潜力^[33],且回归分析结果表明采用三次方程拟合效果好,因此利用 0.1 mol/L CaCl_2 提取得到的 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 可以做为表征水稻土壤 Cd 生物有效性指标,代表稻米可吸收 Cd。

而在形态之中, $\omega(\text{KRE-Cd})$ 构建的所有函数模型均具有显著性意义, $\omega(\text{KRE-Cd})$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 的三次回归方程具有显著性意义。 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 、 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 建立的三次方程模型的拟合程度及有效性均较高,可决系数 R^2 分别为 0.525 和 0.493。综合考虑

$\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 和 $\omega(\text{形态-Cd})$ 的相关性以及模型的可决系数 R^2 后认为 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 是影响水稻土壤 Cd 生物有效性的重要因素。

可还原态 Cd 主要以吸附或共沉淀方式束缚在无定型铁锰氧化物中^[33]。水稻土在作物生长期一般水分饱和,水体缺氧,土壤氧化还原电位较低,处于还原状态,此时可还原态 Cd 的重金属键被还原,转化成易被植物吸收的形态^[34]。并且水稻可在根表形成铁锰氧化物胶膜,胶膜对 Cd 进入水稻体内起着重要调控作用^[35],根表铁锰氧化物胶膜越多,根际周围可还原态 Cd 就越多,并导致稻米 Cd 增加^[36]。

综上,Spearman 相关性分析表明, $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 、 $\omega(\text{HCl-Cd})$ 、 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{ACl-Cd})$ 、 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 显著正相关。剔除异常值进行回归分析后发现,模型拟合程度由高到低依次为:三次方程、S 型方程、线性方程。只有基于 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 和 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 建立的线性方程显著性符合要求,其中 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 线性方程拟合结果相对较好,但两者可决系数 R^2 均较低。基于 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 、 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 和 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 建立的 S 型方程显著性符合要求,其中 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 的 S 型方程拟合结果相对较好,可以解释 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 的 50.5% 变化。利用 $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 、 $\omega(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 、 $\omega(\text{EDTA-Cd})$ 、 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 、 $\omega(\text{KRE-Cd})$ 进行的三次方程拟合结果显著性均符合要求,在 $\omega(\text{浸提态-Cd})$ 模型中,基于 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 建立的模型拟合效果最好 ($R^2 = 0.574, P = 0.014$),而 $\omega(\text{NH}_4\text{OAc-Cd})$ 与 $\omega(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 关联性最差,无显著相关性,模型显著性水平也未达到要求; $\omega(\text{形态-Cd})$ 模型之中, $\omega(\text{KRE-Cd})$ 模型 ($R^2 = 0.525, P = 0.026$) 拟合效果好。因此, $\omega(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 、 $\omega(\text{CaCl}_2\text{-$

Cd)、 $w(\text{KRE-Cd})$ 可以做为表征土壤 Cd 生物有效性指标, $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 是最佳土壤 Cd 生物有效性指标。

虽然很多研究认为 DTPA 提取态质量比与植物重金属质量比有很好的相关性^[37], 可以作为评价土壤元素植物有效性的标准, 但 DTPA 更适于石灰质、碱性土壤中重金属的提取^[38], 与本文的土壤酸碱性不一致, 而 0.1 mol/L CaCl_2 更适宜作为酸性水稻土壤 Cd 的提取剂, 可以很好地反映土壤重金属的有效态水平^[39]。

3 结 论

1) 根系水稻土壤重金属 Cd 质量比明显高于浙江省土壤重金属背景值, 土壤 Cd 质量比为强变异, 稻米 Cd 质量比及富集系数的变异系数均低于关系土壤 Cd 质量比变异。

2) 水稻土壤 Cd 主要以弱酸提取态(40.5%)和还原态(37.1%)存在。浸提剂 DTPA、 HNO_3 、 HCl 、 CaCl_2 、EDTA、 NH_4OAc 对土壤 Cd 浸提能力依次降低, 其中, DTPA 的 Cd 浸提率最大为 15.6%, NH_4OAc 浸提率最小为 9.3%。

3) Spearman 相关性分析表明, $w(\text{Cd})_{\text{rice}}$ 与 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 、 $w(\text{HCl-Cd})$ 、 $w(\text{HNO}_3\text{-Cd})$ 、 $w(\text{ACI-Cd})$ 、 $w(\text{KRE-Cd})$ 显著正相关, 与其余浸提态(或形态)质量比无显著相关性。剔除异常值后建立的回归模型中, 基于 $w(\text{Cd})_{\text{tot}}$ 构建的三次函数回归模型具有最优拟合度, 可解释稻米 Cd 质量比 70.4% 的方差, 是最佳土壤 Cd 生物有效性指标。而利用 0.1 mol/L CaCl_2 提取的 $w(\text{CaCl}_2\text{-Cd})$ 可做为表征水稻土壤 Cd 生物有效性的指标, 代表稻米可吸收 Cd。 $w(\text{KRE-Cd})$ 是影响水稻土壤 Cd 生物有效性的重要因素, 这可能是由于水稻土在作物生长期一般水分饱和, 水体缺氧, 处于还原状态, 将可还原态 Cd 的重金属键还原, 转化成易被植物吸收的形态。另外, 水稻在根表形成的铁锰氧化物胶膜对根际周围可还原态 Cd 起到富集作用, 导致稻米 Cd 质量比增加。

[参 考 文 献]

[1] SONG W E, CHEN S B, LIU J F, et al. Variation of Cd concentration in various rice cultivars and derivation of cadmium toxicity thresholds for paddy soil by species-sensitivity distribution[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2015, 14(9): 1845-1854.

[2] LIU F, LIU X N, DING C, et al. The dynamic simulation of

rice growth parameters under cadmium stress with the assimilation of multi-period spectral indices and crop model[J]. Field Crops Research, 2015, 183: 225-234.

- [3] 郑春荣, 孙兆海, 周东美, 等. 土壤 Pb Cd 污染的植物效应 II: Cd 污染对水稻生长和 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5): 872-876.
- [4] 赵雄, 李福燕, 张冬明, 等. 水稻土镉污染与水稻镉含量相关性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2236-2240.
- [5] 王梦梦, 何梦媛, 苏德纯. 稻田土壤性质与稻米镉含量的定量关系[J]. 环境科学, 2018, 39(4): 1918-1925.
- [6] 刘佳凤, 田娜娜, 赵玉杰, 等. 基于 Cubist 多元混合回归的稻米富集 Cd 模型构建研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1059-1065.
- [7] 赵科理, 傅伟军, 戴巍, 等. 浙江省典型水稻产区土壤: 水稻系统重金属迁移特征及定量模型[J]. 中国生态农业学报, 2016, 24(2): 226-234.
- [8] 朱维. Cd 在典型稻田系统中迁移累积机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016.
- [9] RAFIQ M T, AZIZ R, YANG X, 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.
- [10] 张云芸, 马瑾, 魏海英, 等. 浙江省典型农田土壤重金属污染及生态风险评估[J]. 生态环境学报, 2019, 28(6): 1233-1241.
- [11] 王静, 王鑫, 吴宇峰, 等. 农田重金属生物有效性的表征及影响因素[J]. 中国科技信息, 2010(24): 78-79.
- [12] 冯艳红, 张亚, 应蓉蓉, 等. 不同提取剂对土壤中重金属有效态的提取效果研究[C]//2018 中国环境科学学会科学技术年会. 合肥: [出版者不详], 2018: 3127-3132.
- [13] 张海强, 赵钟兴, 王晓飞, 等. 不同提取剂对蔗田土壤中重金属有效态提取效率的研究[J]. 江西农业学报, 2015, 27(8): 96-98.
- [14] 王建乐, 谢仕斌, 王冠, 等. 不同提取剂提取土壤中重金属能力的对比研究[J]. 华南师范大学学报, 2020, 52(1): 55-62.
- [15] TESSIER A P, CAMPBELL P G C, BISSON M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [16] THOMAS R P, URE A M, DAVIDSON C M, et al. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments[J]. Analytica Chimica Acta, 1994, 286(3): 423-429.
- [17] 王本伟. 长江中下游典型地区土壤: 水稻系统重金属积累状况及影响因素分析[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- [18] 卢新哲, 谷安庆, 张言午, 等. 基于环境地球化学基线的农用地重金属累积特征及其潜在生态危害风险研究[J]. 土壤学报, 2019, 56(2): 408-419.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取电感耦合等离子体质谱法: HJ 803—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016: 1-7.

- [20] 中华人民共和国国土资源部. 土壤和沉积物13个微量元素形态顺序提取程序:GB/T 25282—2010[S]. [出版地不详;出版者不详],2010:1-4.
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定:GB 5009. 268—2016[S]. [出版地不详;出版者不详],2016:1-5.
- [22] 全国土壤普查办公室. 中国土壤[M]. 北京:中国农业出版社,1998:356.
- [23] WILDING L P. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys[C]//Soil spatial variability. Las Vegas NV:[s. n.],1985:166-194.
- [24] 张传琦. 土壤中重金属砷、镉、铅、铬、汞有效态浸提剂的研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2011.
- [25] 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.
- [26] 鲁成秀. 富营养化湖泊沉积物:水界面重金属释放的生物化学过程研究[D]. 济南:山东师范大学,2016.
- [27] 杨金燕,杨肖娥,何振立. 采用浸提法探讨土壤中来源铅的生物有效性[J]. 环境生态学,2020,2(9):31-37.
- [28] 张羽. 土壤中重金属钒生物有效性的分析方法研究[D]. 济南:山东师范大学,2014.
- [29] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物探与化探,2014,38(6):1097-1106.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 武文飞,南忠仁,王胜利,等. 绿洲土Cd、Pb、Zn、Ni复合污染下重金属的形态特征和生物有效性[J]. 生态学报,2013,33(2):619-630.
- [33] 杨宏伟,王明仕,徐爱菊,等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究,2001,14(5):20-22.
- [34] 沈志勇. 南京市郊土壤重金属形态特征及生物累积研究[D]. 南京:河海大学,2007.
- [35] ZHANG Q, ZHANG L, LIU T, et al. The influence of liming on cadmium accumulation in rice grains via iron-reducing bacteria [J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 109-118.
- [36] 范晶晶,许超,王辉,等. 3种有机物料对土壤镉有效性及水稻镉吸收转运的影响[J]. 农业环境科学学报,2020,39(10):2143-2150.
- [37] AKOUMIANAKI-IOANNIDOU A, PAPADIMITRIOU K, BAROUCHAS P, et al. The effects of Cd and Zn interactions on the concentration of Cd and Zn in sweet bush basil (*Ocimum Basilicum* L.) and peppermint (*Mentha piperita* L.) [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2015, 24(1):77-83.
- [38] 赵转军. 共存元素影响下干旱区绿洲土壤:蔬菜系统中Cd污染化学行为的盆栽实验研究[D]. 兰州:兰州大学,2010.
- [39] 颜世红,吴春发,胡友彪,等. 典型土壤中有效态镉CaCl₂提取条件优化研究[J]. 中国农学通报,2013,29(9):99-104.

(责任编辑 吴亮)

(上接第495页)

- [13] 郑泰皓,王庆涛,李家国,等. 基于深度学习的高分六号影像水体自动提取[J]. 科学技术与工程,2021,21(4):1459-1470.
- [14] 何红术,黄晓霞,李红春,等. 基于改进U-Net网络的高分遥感影像水体提取[J]. 地球信息科学学报,2020,22(10):2010-2022.
- [15] 李传林,黄风华,胡威,等. 基于Res-AttentionUnet的高分辨率遥感影像建筑物提取方法[J]. 地球信息科学学报,2021,23(12):2232-2243.
- [16] HE K, ZHANG X, REN S, et al. Deep residual learning for image recognition [C]//Proceedings of the 2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. [S. l.]: IEEE, 2016: 770-778.
- [17] TAN M, LE Q V. MixConv: mixed depthwise convolutional kernels[EB/OL]. [2020-08-02]. <http://arxiv.org/pdf/1907.09595.pdf>.
- [18] WANG Q, WU B, ZHU P, et al. Ecanet: efficient channel attention for deep convolutional neural networks[C]//Proceedings of 2020 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. [S. l.]: IEEE, 2020: 11531-11539.
- [19] LI D, YAO A, CHEN Q. PSConv: squeezing feature pyramid into one compact Poly-Scale convolutional layer[C]//Proceedings of 2020 European Conference on Computer Vision. [S. l.]: s. n., 2020: 615-632.

(责任编辑 李凯)