

# 贵州部分水稻主产区土壤和大米 Cd 污染特征研究

宋江菊<sup>1</sup>, 卢旺彪<sup>1</sup>, 张 珍<sup>1</sup>, 蒋 科<sup>1,2</sup>, 张 奇<sup>1,2</sup>, 曾广能<sup>1,2,3,\*</sup>,  
黄承玲<sup>1,2</sup>, 杨 成<sup>1,2</sup>, 张 林<sup>3,4</sup>, 罗维均<sup>3,4</sup>, 王世杰<sup>3,4</sup>

(1.贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025; 2.贵州省工程地质灾害防治工程研究中心, 贵阳 550025;  
3.中国科学院 普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100;  
4.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

**摘要:** 为了解贵州水稻田土壤和大米 Cd 污染特征,对贵州部分水稻主产区开展水稻田土壤和对应水稻样品的采集,并测试土壤 pH 和所有样品的 Cd 含量。结果显示:研究区土壤 pH 为 4.81~7.56,平均值为 6.45;土壤 Cd 含量为 0.37~3.22 mg/kg,平均值为 0.88 mg/kg,点位超标(风险筛选值)率为 96.43%,喀斯特地区土壤 Cd 含量整体高于非喀斯特地区;大米中 Cd 含量为 0.00~0.44 mg/kg,平均值为 0.04 mg/kg,超大米安全限量值的样品比率为 3.65%。进一步分析发现,研究区土壤 Cd 除来自成土母质(母岩)贡献外,还受人为排放的影响;水稻在灌浆成熟期,由于水稻田水分条件不良,土壤出现氧化环境的频率高或者氧化环境持续的时间长,可能是导致大米 Cd 超标的主要原因之一。因此,在水稻种植过程中,人为保障灌浆成熟期水稻田供水充足是降低水稻 Cd 含量、避免大米 Cd 超标的有效途径。

**关键词:** 镉;大米;土壤;污染特征;氧化还原电位

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2023)01-0067-09 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.065

镉(Cd)是人体非必需微量元素,在土壤中易累积且对环境变化敏感,易被一些农作物吸收,通过食物链进入人体,导致骨骼系统损害,并引发呼吸、消化及神经等系统的损伤<sup>[1-5]</sup>。2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国耕地土壤点位超标率为 19.4%,耕地土壤环境质量堪忧,而 Cd 是最主要的污染物之一<sup>[6]</sup>。土壤 Cd 污染引发的环境问题和人体健康问题受到了广泛关注<sup>[4,7]</sup>。

自然条件下,土壤 Cd 主要来源于成土母质(母岩),其含量随母质(母岩)不同而异。一般来说,发育于沉积岩的土壤 Cd 含量较火成岩和沉积岩显著偏高<sup>[8-9]</sup>。贵州是中国西南喀斯特集中连片分布的核心区<sup>[10]</sup>,碳酸盐岩分布面积占全省国土面积的 61.9%<sup>[11]</sup>。由于土壤地球化学元素含量高度继承成土母岩化学组分<sup>[12-13]</sup>,使贵州成为典型喀斯特高 Cd 地质背景区<sup>[14]</sup>。尽管如此,不同岩性碳酸盐岩发育的土壤 Cd 含量也具有明显的异质性,具体为

碳酸盐岩>碳酸盐岩夹碎屑岩>碳酸盐岩与碎屑岩互层<sup>[15-16]</sup>。而在一些典型区域,如铅锌矿带(Cd 常与之伴生)对含矿岩系地层上覆土壤中重金属的叠加累积,导致土壤 Cd 出现异常高值<sup>[17]</sup>。同时,不同地质时期岩石沉积环境存在显著差异,从而影响碳酸盐岩及其风化形成的土壤 Cd 含量,具体为泥盆-石炭-二叠系>三叠系>寒武-奥陶系<sup>[18]</sup>。碳酸盐岩风化成土过程中巨大的体积缩减,易使 Cd 等重金属在土壤中相对富集<sup>[3,15]</sup>,导致土壤 Cd 含量较岩石偏高<sup>[12]</sup>。唐启琳等<sup>[19]</sup>研究发现,贵州喀斯特地区土壤 Cd 含量为 0.12~11.30 mg/kg,具有显著的空间异质性,平均值约为 1.33 mg/kg,明显高于全国土壤平均值及区域非喀斯特地区土壤平均值,需引起重视<sup>[20]</sup>。

土壤中重金属元素的迁移转化特征、生物毒性、生态效应等,除与含量有关外,还受存在形态的控制<sup>[21]</sup>。在所有形态中,可交换态、酸溶态重金属

收稿日期: 2021-12-31; 改回日期: 2022-03-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41663015); 黔科合基础[2020]1Y188; 贵州民族大学校基金项目(GZMU[2019]YB11)。

第一作者简介: 宋江菊(1993-),女,硕士研究生,主要从事土壤污染防治研究。E-mail:sunshine123619@126.com。

\* 通讯作者: 曾广能(1988-),男,副教授,博士,主要从事环境地球化学研究。E-mail:augustinezeng@gzmu.edu.cn。

可被植物直接利用,残渣态重金属由于赋存于矿物晶格中难以被利用,碳酸盐结合态、铁/锰氧化物结合态、有机质结合态、硫化物结合态的重金属虽不容易被植物直接利用,但会随着土壤理化性质的改变而发生形态变化<sup>[21-23]</sup>。研究表明,贵州土壤中Cd主要以残渣态形式存在<sup>[24-26]</sup>,部分区域占比超80%<sup>[27]</sup>,整体表现为“高Cd含量,低Cd活性”的特点<sup>[28]</sup>。然而,随着高强度人为活动的持续干扰,如污染物大气沉降、污水灌溉、金属矿采选和冶炼、肥料和农药施用以及工业生产等<sup>[14, 29-31]</sup>,在向土壤输入Cd,使得在高Cd地质背景下叠加人为活动造成的土壤Cd超标情况普遍存在的同时,导致土壤物理化学性质发生显著变化,进而促使Cd活化为易于被植物吸收的形态<sup>[32-35]</sup>,使高Cd地质背景区成为高Cd暴露风险区<sup>[28]</sup>。

水稻是我国主要的粮食作物之一,全国60%以上的人口以大米为主食<sup>[36]</sup>。据统计,贵州省多年平均水稻种植面积为 $6.8 \times 10^5 \text{ hm}^2$ <sup>[37]</sup>。水稻对Cd具有较强的生理耐受性和累积性,是典型的Cd富集型粮食作物<sup>[38-39]</sup>。Song等<sup>[40]</sup>研究结果表明,大米贡献了中国一般人群膳食Cd总摄入量的55.8%。因此,有必要密切关注我国,尤其是贵州等喀斯特高Cd地质背景区的大米Cd含量。

针对贵州大米Cd污染问题,学者开展了大量研究。例如,研究发现产自矿区附近水稻田的大米由于长期经污水灌溉,导致Cd普遍超标<sup>[41-42]</sup>。杨寒雯等<sup>[43]</sup>对生长于罗甸县喀斯特峰丛谷地的糙米研究发现,Cd平均含量为0.32 mg/kg,超标率高达93%。张庭艳等<sup>[44]</sup>在贵州喀斯特山区某县的研究虽发现大米Cd含量超标,但超标率仅为7.06%。洪涛等<sup>[45]</sup>对贵州丹寨土壤-水稻体系重金属研究发现,尽管土壤Cd超标,但大米Cd未存在超标现象。通过以上研究不难发现,产自贵州的大米存在区域性超标现象,但不同区域的研究结果差异显著。因此,有必要对全省水稻田土壤和大米Cd进行协同研究,进而系统分析影响大米Cd超标的因素,为下一步贵州省Cd污染水稻田修复利用提供科学依据。

基于此,对贵州省9个市(州)的部分水稻主产区开展稻田土壤和对应水稻样品的采集,并测试土壤pH和所有样品的Cd含量,分析影响土壤和大米Cd含量的主要因素;同时,通过地累积指数法和单因子污染指数法评价土壤和大米Cd污染状况。

## 1 研究方法

### 1.1 研究区概况

贵州属亚热带季风性湿润气候区,多年平均气温为15~18℃,多年平均降水量为800~1500 mm<sup>[46]</sup>。年均日照时数为1200~1600 h,属光能低值区,但在4~9月集中了全年70%以上的日照和太阳辐射,能基本满足作物对光能的需求。全省国土面积为 $1.76 \times 10^5 \text{ km}^2$ ,地势西高东低,平均海拔1100 m。研究区地层组分复杂,但以碳酸盐岩(喀斯特)和碎屑岩(非喀斯特)为主,具体分布情况见图1。发育的主要土壤类型有:黄壤、石灰土、红壤、黄棕壤、紫色土和水稻土等<sup>[47]</sup>。

贵州常年水稻播种面积为 $6.8 \times 10^5 \text{ hm}^2$ 左右,占全省耕地面积的15.04%。水稻产量为 $4.2 \times 10^6 \text{ t}$ ,是贵州主要的粮食作物之一。贵州水稻种植区以“黔北-黔东北-黔东南”为主,全省88个县(市、区)水稻播种面积分布情况见图1。

### 1.2 样品采集方法

于2020年9~10月,按照采样覆盖贵州省主要水稻产区 and 9个地级行政区的原则,选取18个县(市、区)的45个乡镇,共采集140个土壤样品和137个水稻样品。在每个采样田块分别随机采集5个表层(0~20 cm)土壤和对应的水稻籽粒,混合均匀后各取1 kg装入样品袋。采样点分布见图1。

### 1.3 样品前处理及分析测试方法

土壤样品经室内自然风干、研磨、过0.15 mm(100目)尼龙筛,稻谷经低温烘干、去壳、粉碎、过0.15 mm(100目)尼龙筛后放入60℃烘箱中烘干至恒重,处理好的样品储存于自封袋中备用。土壤采用 $\text{HNO}_3$ -HF-HCl(体积比10:2:3)混合酸高温消解,大米采用 $\text{HNO}_3$ 消解。消解完全后,在中国科学院地球化学研究所利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,德国热电X Series 2)测定土壤和大米中Cd的含量。分析过程中加入国家标准物质(W-2a、BHVO-2)进行质量控制。

土壤pH按照土水比1:2.5,用天平称10 g过0.15 mm(100目)筛的土壤,倒入50 mL的分离管中加入25 mL去离子水,振荡30 min后静置,然后采用pH计测定。

### 1.4 污染评价方法

#### 1.4.1 地累积指数

地累积指数( $I_{geo}$ )是用于验证土壤中单个元素

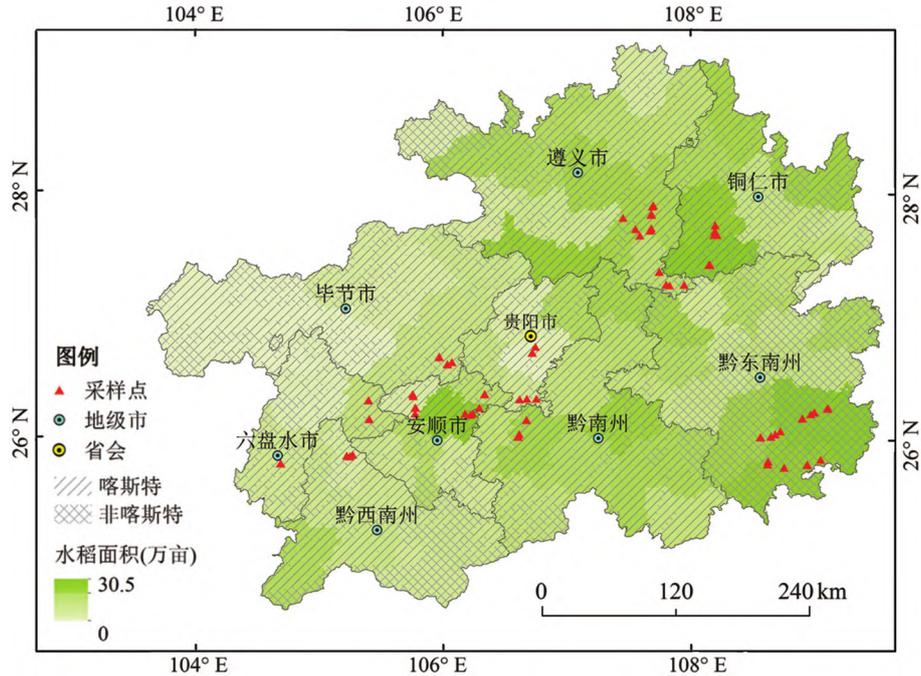


图 1 贵州喀斯特和非喀斯特区域分布、县域水稻播种面积和采样点分布图

Fig.1 Distribution of karst and non-karst areas, county rice sowing area and sampling points in Guizhou Province

污染程度的指数<sup>[48]</sup>。由 Muller<sup>[49]</sup>于 1969 年提出, 计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C}{1.5B} \right) \quad (1)$$

式中,  $C$  为水稻田表层土壤 Cd 含量,  $mg/kg$ ;  $B$  为 Cd 的地球化学背景值, 贵州省土壤 Cd 背景值为  $0.659 mg/kg$ <sup>[50]</sup>。地累积指数由 7 个等级(0~6 级)组成, 分别对应不同的土壤质量(表 1)。

表 1 地累积指数分类

Table 1 Classification of geo-accumulation index

等级	值	土壤质量
0 级	$I_{geo} \leq 0$	无污染
1 级	$0 < I_{geo} \leq 1$	无污染至中度污染
2 级	$1 < I_{geo} \leq 2$	中度污染
3 级	$2 < I_{geo} \leq 3$	中度污染至重度污染
4 级	$3 < I_{geo} \leq 4$	重度污染
5 级	$4 < I_{geo} \leq 5$	重度污染至极度污染
6 级	$I_{geo} > 5$	极度污染

#### 1.4.2 单因子污染指数

单因子污染指数( $P_i$ )计算公式(2)如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (2)$$

式中,  $C_i$  为土壤和大米 Cd 的含量,  $mg/kg$ ;  $S_i$  是土壤 Cd 的管理目标值和大米 Cd 的限量值。本文以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试

行)》(GB 15618-2018)中 Cd 的风险筛选值和《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)中大米 Cd 的限量值作为  $S_i$  值。根据  $P_i$  值的高低, 将污染状况分为 4 个等级, 如表 2 所示。

表 2 单因子污染指数等级划分

Table 2 Classification of single factor pollution index

等级	单因子污染指数值	污染状况
1	$P_i \leq 1$	无
2	$1 < P_i \leq 2$	轻度
3	$2 < P_i \leq 3$	中度
4	$P_i > 3$	重度

## 2 结果

### 2.1 土壤 pH

研究区土壤 pH 平均值为 6.45, 变化范围为 4.81~7.56(表 3), 与孔祥宇等<sup>[32]</sup>的研究结果基本一致。六盘水、黔南、黔西南、遵义、贵阳、铜仁、安顺、黔东南、毕节的土壤 pH 平均值分别为 6.96、6.84、6.79、6.73、6.64、6.62、6.44、5.90、5.68(表 3)。采自黔东南(非喀斯特地区)和毕节的土壤样品 pH 明显低于其他地区(喀斯特地区)。由于土壤 pH 因成土母质类型不同而异, 石灰土发育而来的水稻土较黄壤的 pH 高<sup>[37]</sup>, 因此, 喀斯特地区土壤样品的 pH 通常较非喀斯特地区(黔东南)高。毕节土

表3 水稻田土壤 Cd 含量、pH 和大米 Cd 含量统计表  
Table 3 Statistics of Cd content and pH in paddy soil, Cd content in Rice

地区	大米 Cd 含量			土壤 Cd 含量			土壤 pH		
	平均值	变化范围	变异系数	平均值	变化范围	变异系数	平均值	变化范围	变异系数
贵阳	0.07±0.12	0.00~0.39	1.86	1.07±0.35	0.66~1.81	0.33	6.68±0.34	5.93~7.18	0.05
遵义	0.03±0.04	0.00~0.18	1.36	0.77±0.19	0.46~1.52	0.24	6.76±0.30	6.02~7.20	0.05
安顺	0.07±0.10	0.00~0.44	1.49	1.01±0.40	0.52~2.03	0.40	6.41±0.50	5.48~7.56	0.08
铜仁	0.03±0.03	0.00~0.10	0.94	0.79±0.19	0.56~1.15	0.25	6.68±0.49	5.84~7.17	0.07
毕节	0.05±0.06	0.00~0.19	1.41	1.13±0.48	0.64~2.24	0.42	5.63±0.59	4.81~6.63	0.11
黔西南	0.02±0.02	0.01~0.05	0.76	1.34±0.88	0.74~3.22	0.65	6.78±0.31	6.27~7.16	0.05
六盘水	0.01±0.00	0.00~0.02	1.00	0.87±0.20	0.62~1.16	0.23	6.96±0.44	6.27~7.54	0.06
黔南	0.05±0.05	0.01~0.12	0.92	1.05±0.33	0.65~2.10	0.32	6.86±0.45	6.34~7.28	0.07
喀斯特地区	0.04±0.07	0.00~0.44	1.65	0.97±0.42	0.46~3.22	0.44	6.60±0.53	4.81~7.56	0.80
黔东南 (非喀斯特地区)	0.02±0.04	0.00~0.22	1.86	0.60±0.11	0.37~0.87	0.18	5.92±0.48	5.29~7.06	0.08
总	0.04±0.07	0.00~0.44	1.72	0.88±0.41	0.37~3.22	0.46	6.45±0.59	4.81~7.56	0.91

注:(1)Cd 含量计量单位均为 mg/kg,pH 无量纲;(2)喀斯特地区包括贵阳、遵义、安顺、铜仁、毕节、黔西南、六盘水、黔南。

壤较低的 pH 可能与采样点所在区域广泛分布的煤矿活动有关<sup>[51]</sup>。土壤样品  $pH \leq 5.5$ 、 $5.5 < pH \leq 6.5$ 、 $6.5 < pH \leq 7.5$ 、 $pH > 7.5$  的个数分别为 11、56、71、2 个。

## 2.2 土壤 Cd 含量及污染评价

研究区土壤 Cd 含量范围为 0.37~3.22 mg/kg, 平均值为 0.88 mg/kg(表 3)。黔西南、毕节、贵阳、黔南、安顺、六盘水、铜仁、遵义、黔东南土壤 Cd 平均含量分别为 1.34 mg/kg、1.13 mg/kg、1.07 mg/kg、1.05 mg/kg、1.01 mg/kg、0.87 mg/kg、0.79 mg/kg、0.770 mg/kg、0.60 mg/kg。研究区最大土壤 Cd 含量值是《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)中水田 Cd 风险筛选值(0.6 mg/kg,  $6.5 < pH \leq 7.5$ )的 5.37 倍。如图 2 所示,96.43%的土壤样品 Cd 含量超过风险筛选值,其中,高于风险管制值的比率仅为 2.86%,表明土壤普遍存在 Cd 超标,但大多在安全利用范围内。

研究区土壤 Cd 的  $I_{geo}$  值为 -1.41~1.70,  $I_{geo}$  平均值为 -0.27。无污染、无污染至中度污染、中度污染分别为 76.43%、20.00%、3.57%。无污染 ( $I_{geo} < 0$ ) 的农田土壤主要分布在黔东南、遵义和铜仁,无污染至中度污染 ( $0 < I_{geo} \leq 1$ ) 的农田土壤主要分布在毕节、安顺和贵阳,中度污染 ( $I_{geo} > 1$ ) 的农田土壤主要分布在黔西南,黔东南的农田土壤均无污染。贵阳、遵义、铜仁、毕节、安顺、六盘水、黔西南、黔南出现了无污染至中度污染的农田土壤,毕节、安顺、黔西南、黔南出现了中度污染的农田土壤。

研究区土壤 Cd 的平均  $P_i$  值为 1.84,变化范围为 0.76~5.93。按照  $P_i$  污染程度分级标准,13 个农

田土壤样品达到重度污染,21 个农田土壤样品达到中度污染,101 个农田土壤样品达到轻度污染,所占比例分别为 9.29%、15.00% 和 72.14%。重度污染土壤样品分布在毕节、安顺、黔西南、贵阳、黔南,中度污染土壤样品分布黔东南、遵义、毕节、安顺、六盘水、黔西南、贵阳、黔南,轻度污染土壤样品分布在黔东南、遵义、铜仁、毕节、安顺、六盘水、黔西南、贵阳、黔南。

## 2.3 大米 Cd 含量及污染评价

研究区大米 Cd 含量范围为 0.00~0.44 mg/kg, 平均值为 0.04 mg/kg,安顺、贵阳、黔南、毕节、铜仁、遵义、黔西南、黔东南、六盘水大米 Cd 平均含量分别为 0.07 mg/kg、0.07 mg/kg、0.05 mg/kg、0.05 mg/kg、0.03 mg/kg、0.03 mg/kg、0.02 mg/kg、0.02 mg/kg、0.01 mg/kg。3.65%的大米样品 Cd 含量超过《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)大米的安全限量值(0.2 mg/kg),分布在黔东南、安顺、贵阳,分别为 1 个、2 个和 2 个。

研究区大米 Cd 的平均  $P_i$  值为 0.20,变化范围为 0.00~2.20。按照  $P_i$  污染程度分级标准,达到中度污染、轻度污染的大米样品数分别有 1 个和 4 个,占比为 0.73% 和 2.92%。中度污染大米样品分布在安顺,轻度污染大米样品分布在黔东南、安顺、贵阳。

## 3 讨论

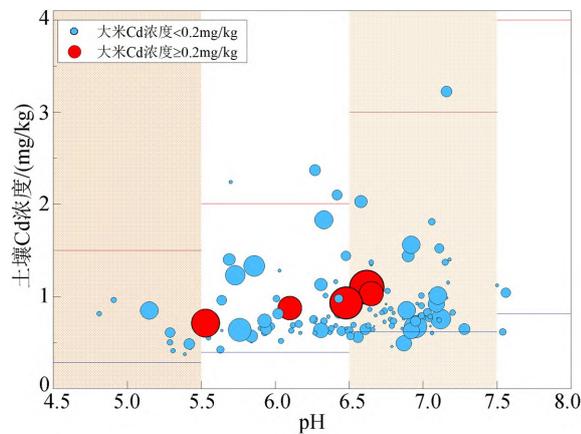
### 3.1 影响土壤 Cd 含量的因素

喀斯特地区水稻田土壤 Cd 平均值为 0.97 mg/

kg(表 3),明显高于非喀斯特地区的 0.60 mg/kg(表 3),说明土壤 Cd 对成土母质(母岩)具有良好的继承性<sup>[52]</sup>。同时,土壤 Cd 含量的变异系数(CV)为 0.46,属于中等变异水平(0.26<CV<0.5)<sup>[53]</sup>,接近高变异水平(CV>0.5),说明研究区土壤 Cd 除来自成土母质(母岩)贡献外,还可能受其他因素,诸如区域性的生产、生活以及工业活动等人为排放的影响<sup>[3, 19, 24, 31]</sup>。

### 3.2 影响大米 Cd 含量的因素

研究区大米 Cd 含量的 CV 为 1.72,属于高变异水平,其中,贵阳、黔东南和安顺大米 Cd 含量的 CV 最大,分别为 1.86、1.86 和 1.49。大米中的 Cd 主要来自于土壤<sup>[54-55]</sup>,土壤 Cd 含量和形态均对生长于其上的大米 Cd 含量有影响<sup>[56]</sup>。然而研究区大米 Cd 含量的 CV 显著高于土壤(0.46),且大米和土壤 Cd 含量之间没有显著的正相关性(图 2),说明 Cd 在土壤-水稻系统中的迁移转化是一个复杂的动态生物地球化学过程,不是由土壤总 Cd 含量主导<sup>[7, 57-59]</sup>;同时,人为活动除向土壤输入 Cd 之外<sup>[32-34]</sup>,还显著改变土壤物理化学性质,进而影响土壤 Cd 的存在形态<sup>[35]</sup>。

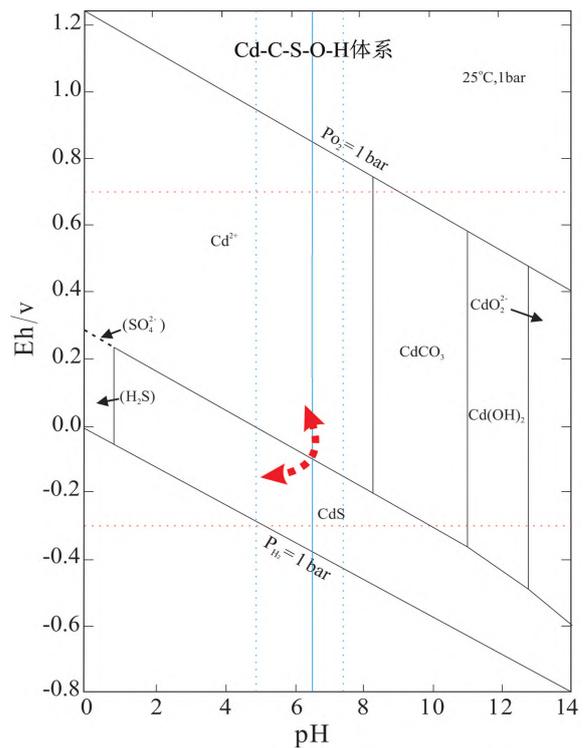


蓝线代表耕地土壤风险筛选值,红线代表耕地土壤风险管制值;  
圆圈大小指示不同的大米 Cd 含量,圆圈越大,Cd 含量越高  
图 2 研究区土壤 pH、Cd 含量和大米 Cd 含量图  
Fig.2 Soil pH, Cd content and Cd content in rice in the study area

决定土壤中重金属存在形态的因素有:pH、氧化还原电位(Eh)、胶体表面电荷、阳离子交换量、有机质、土壤质地和矿物组成等<sup>[60]</sup>。其中,pH 主要控制重金属化合物(矿物)的溶解度、重金属的水解、离子半径的形成、有机质的溶解、胶体表面电荷性质等<sup>[59, 61]</sup>;Eh 则通过影响重金属的价态、氧供给能

力等,影响重金属的结合形态<sup>[60]</sup>。因此,pH 和 Eh 是影响土壤 Cd 存在形态的关键因素<sup>[62-63]</sup>。

Cd 是典型的亲硫元素,在地球表生环境中,当氧化条件不强时,Cd 容易形成硫化物(CdS)沉淀,因而相较于旱地,水稻田 Cd 更不容易流失,含量可能更高<sup>[64]</sup>;当氧化条件强烈时,则形成 CdO 和 CdCO<sub>3</sub>,并能进一步氧化成 CdSO<sub>4</sub>,CdSO<sub>4</sub> 具有很大的溶解度,由于 Cd<sup>2+</sup> 具有较大的离子半径和较低的能量系数,可在水溶液中进行停留和搬运<sup>[65]</sup>。Cd 在 pH=6 以上时就开始产生 CdS、Cd(OH)<sub>2</sub>、CdCO<sub>3</sub> 和 Cd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的沉淀,当 pH 达 7.5 以上时,这些沉淀物就很难溶出而被固定<sup>[66]</sup>。在淹水条件下,土壤处于还原状态,土壤中的 Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 分别被还原成 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和 S<sup>2-</sup>,结果生成 FeS、MnS 等不溶性化合物使 CdS 发生共沉淀而被固定<sup>[67]</sup>。综上所述,土壤可简化为 Cd-C-S-O-H 体系并进行 pH-Eh 分析<sup>[68]</sup>。土壤 Cd 的 pH-Eh 图见图 3。



图中蓝色实线代表研究区土壤平均 pH,蓝色虚线分别代表土壤 pH 变化范围;红色虚线代表土壤 Eh 变化范围

图 3 土壤 Cd 的 pH-Eh 图(据文献[68])

Fig.3 pH-Eh diagram of soil Cd(form ref.[68])

由于水稻特殊的水分管理方式(淹水或排水),土壤 pH 和 Eh 在水稻生长过程中处于动态变化状态,影响土壤 Cd 的存在形态,进而影响 Cd 在水稻

中的累积<sup>[69-71]</sup>。研究区土壤 pH 变化范围为 4.81~7.56,在此 pH 条件下,土壤 Cd 的主要存在形态为  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{CdS}$ (图 3)。尽管土壤 pH 会随着环境条件改变而呈现一定的时空动态变化,但由于主要受成土母质类型控制<sup>[37]</sup>,其随时间变化幅度较小(图 3),因而不是影响小区域尺度(如田块尺度)上 Cd 在土壤-水稻体系中迁移的主要因素。

在淹水条件下,水分子逐渐取代土壤孔隙中的空气,土壤 Eh 可降低至  $-300\text{ mv}$ ,导致土壤处于还原状态,S 被还原成  $\text{S}^{2-}$ ,与土壤  $\text{Cd}^{2+}$  反应生成稳定难溶的  $\text{CdS}$  沉淀,降低了土壤 Cd 的溶解性和迁移性;当处于人为排水或自然干旱阶段时,土壤含水量下降,空气含量升高,土壤 Eh 可升高至  $600\sim 700\text{ mv}$ ,S 被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,土壤 Cd 以  $\text{CdSO}_4$  形式存在,从而增加了 Cd 的溶解性和生物可利用性<sup>[60, 69, 72]</sup>。同时,研究表明土壤 Eh 对水分条件变化响应快速<sup>[72]</sup>。因此,由水分条件变化导致的 Eh 大幅变化( $-300\sim 700\text{ mv}$ )是决定水稻田土壤 Cd 存在形态的关键因素。

土壤 Cd 可以通过两种途径进入大米:土壤 Cd 在水稻灌浆成熟期被根系吸收后直接转运至大米;水稻营养生长阶段茎叶中积累的 Cd 在灌浆成熟期通过再分配转运至大米。前一种方式贡献了大米 Cd 的 98%,后一种方式的贡献微乎其微<sup>[54-55]</sup>。贵州由于工程性缺水较为严重,农田依赖降水进行灌溉的现象仍然存在<sup>[62, 73]</sup>,加之地形起伏大,不同区域乃至田块农田的灌溉条件差异巨大,导致部分水稻田在水稻灌浆成熟期会出现淹水-缺水交替的现象<sup>[74]</sup>。水分条件的改变导致土壤在氧化和还原环境之间快速变化<sup>[75]</sup>。在水稻灌浆成熟期,当土壤因淹水而处于还原条件时,土壤 Cd 主要以  $\text{CdS}$  形式存在,难以被水稻根系吸收;当土壤由于缺水处于氧化条件时, $\text{CdS}$  溶解形成  $\text{Cd}^{2+}$ ,被水稻根系吸收并转运至籽实<sup>[35, 76]</sup>,导致 Cd 在大米中累积(图 4)。因此,水稻在灌浆成熟期,水稻田土壤出现氧化环境的频率越高或者氧化条件持续的时间越长,大米 Cd 含量可能越高;反之,大米 Cd 含量越低。在水稻种植过程中,人为保障灌浆成熟期水稻田供水充足是降低水稻 Cd 含量、避免大米 Cd 超标的有效途径。

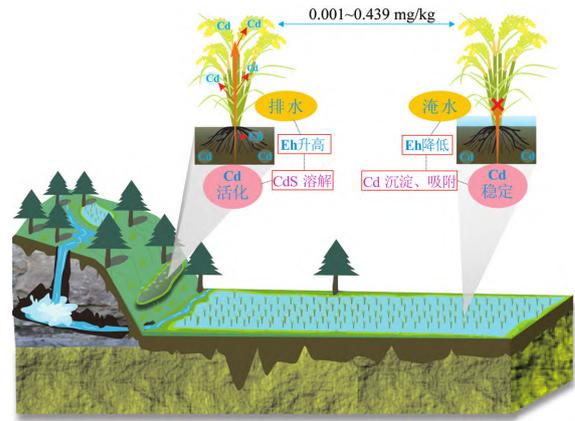


图 4 灌浆成熟期土壤-水稻体系 Cd 迁移图

Fig.4 Cd migration in soil-rice system at grain filling maturity

## 4 结论

通过研究,得出以下结论:

1) 贵州部分水稻主产区土壤 Cd 平均含量为  $0.88\text{ mg/kg}$ ,变化范围为  $0.37\sim 3.22\text{ mg/kg}$ 。非喀斯特地区的黔东南土壤 Cd 含量较其他地区低,说明研究区土壤 Cd 对成土母质(母岩)具有良好的继承性;同时,土壤 Cd 含量具有较高的空间变异水平,说明土壤 Cd 还可能受生产、生活以及工业活动等人为排放的影响。研究区水稻田土壤 Cd 点位超标率为 96.43%,总体 Cd 污染情况不容乐观,毕节、安顺、黔西南、贵阳和黔南等地污染较为严重。

2) 研究区大米 Cd 平均含量为  $0.04\text{ mg/kg}$ ,变化范围为  $0.00\sim 0.44\text{ mg/kg}$ 。3.65%的大米样品 Cd 含量超过《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)大米的安全限量值,安顺和贵阳大米 Cd 含量较高,值得关注。由于不同区域乃至田块农田的灌溉条件差异巨大,导致部分水稻田在水稻灌浆成熟期会出现淹水-缺水交替的现象,致使土壤在氧化和还原环境之间快速变化。当土壤因淹水而处于还原条件时,土壤 Cd 主要以  $\text{CdS}$  形式存在,难以被水稻根系吸收;当土壤由于缺水处于氧化条件时, $\text{CdS}$  溶解形成  $\text{Cd}^{2+}$ ,被水稻根系吸收并转运至籽实。因此,在水稻灌浆成熟期,人为保障水稻田供水充足可能是降低水稻 Cd 含量、避免大米 Cd 超标的有效途径。

## 参 考 文 献

- [1] Du Y, Hu X F, Wu X H, et al. Affects of mining activities on Cd pollution to the paddy soils and rice grain in Hunan province, Central South China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(12): 9843-9856.
- [2] Liu X J, Tian G J, Jiang D, et al. Cadmium (Cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18): 17941-17952.
- [3] 罗慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(5): 1538-1544.
- [4] Rehman M Z U, Batool Z, Ayub M A, et al. Effect of acidified biochar on bioaccumulation of cadmium (Cd) and rice growth in contaminated soil[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 19: 101015.
- [5] Katarzyna B, Dominique L, Violaine V, et al. Cadmium or cadmium compounds and chronic kidney disease in workers and the general population: A systematic review[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2016, 46(3): 191-204.
- [6] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京, 2014.
- [7] Lu G F, Yang T, Chen Y H, et al. Biochar-based fertilizer enhanced Cd immobilization and soil quality in soil-rice system[J]. *Ecological Engineering*, 2021: 171106396.
- [8] 涂从, 郑春荣, 陈怀满. 土壤-植物系统中重金属与养分元素交互作用[J]. *中国环境科学*, 1997(6): 47-50.
- [9] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [10] 李宗发. 贵州喀斯特地貌分区[J]. *贵州地质*, 2011, 3(28): 177-181.
- [11] 邓晓红, 毕坤. 贵州省喀斯特地貌分布面积及分布特征分析[J]. *贵州地质*, 2004(3): 191-193.
- [12] 刘秀明, 王世杰, 冯志刚, 等. 石灰土物质来源的判别——以黔北、黔中几个剖面为例[J]. *土壤*, 2004(1): 30-36.
- [13] 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 1999(5): 441-449.
- [14] Zhan J, Li X Y, Christie P, et al. A review of soil potentially toxic element contamination in typical karst regions in southwest China[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2021, 23(13): 100284.
- [15] 刘方, 王金凤, 朱健, 等. 地质条件制约对喀斯特区域土壤 Cd 累积及空间分布的影响[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(3): 10-16.
- [16] 王宇, 彭淑惠, 杨双兰. 云南岩溶区 As、Cd 元素异常特征[J]. *中国岩溶*, 2012, 31(4): 377-381.
- [17] 陈拙, 吴攀, 孟伟, 等. 喀斯特地区清虚洞组地层风化对土壤重金属累积的影响[J]. *生态学杂志*, 2019, 38(12): 3747-3753.
- [18] 何邵麟, 龙超林, 刘应忠, 等. 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题[J]. *贵州地质*, 2004(4): 245-250.
- [19] 唐启琳, 刘秀明, 刘方, 等. 贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4628-4636.
- [20] 张富贵, 彭敏, 王惠艳, 等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4197-4209.
- [21] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. *生态环境*, 2007(5): 1551-1556.
- [22] 程晓东, 郭明新. 河流底泥重金属不同形态的生物有效性[J]. *农业环境保护*, 2001(1): 19-22.
- [23] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005(12): 1499-1502.
- [24] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125620.
- [25] 吴迪, 程志飞, 刘品祯, 等. 蓬莱仙界园区土壤-蔬菜系统重金属形态解析及关联特征[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(3): 581-587.
- [26] 张家春, 曾宪平, 张珍明, 等. 喀斯特林地土壤重金属形态特征及其评价[J]. *水土保持研究*, 2019, 26(6): 347-352.
- [27] 邢丹, 王永平, 任婧, 等. 贵州典型土壤中 Cd 形态分布及环境风险评价[J]. *江西农业大学学报*, 2015, 37(4): 743-748.
- [28] Zhang Z M, Zhang Q H, Tu C L, et al. Effects on heavy metals in Karst region soil and the enrichment characteristics of rice-rape rotation[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(6): 4485-4493.
- [29] Zhang B L, Liu L L, Huang Z B, et al. Application of stochastic model to assessment of heavy metal(loid)s source apportionment and bioavailability in rice fields of karst area[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148614.
- [30] 阮玉龙, 李向东, 黎延宇, 等. 喀斯特地区农田土壤重金属污染及其对人体健康的危害[J]. *地球与环境*, 2015, 43(1): 92-97.
- [31] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, 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.
- [32] 孔祥宇, 黄国陪, 程天金, 等. 贵州省稻田土壤重金属分布特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(6): 1084-1091.
- [33] Liu Y Z, Xiao T F, Perkins R B, et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176: 42-49.
- [34] 刘璐璐, 高彦征, 刘方, 等. 贵州中部山区煤矸石堆场周边污染水稻土重金属的释放特征[J]. *地球与环境*, 2015, 43(2): 152-158.

- [35] Hussain B, Umer M J, Li J M, et al. Strategies for reducing cadmium accumulation in rice grains [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: 125557.
- [36] Zou M M, Zhou S L, Zhou Y J, et al. Cadmium pollution of soil-rice ecosystems in rice cultivation dominated regions in China: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 280(3): 116965.
- [37] 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.
- [38] 田茂苑, 何腾兵, 付天岭, 等. 稻田土壤和稻米镉含量关系的研究进展 [J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(8): 25-28.
- [39] 袁林, 赖星, 杨刚, 等. 钝化材料对镉污染农田原位钝化修复效果研究 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(3): 90-97.
- [40] Song Y, Wang Y B N, Mao W F, et al. Dietary cadmium exposure assessment among the Chinese population [J]. *PLoS One*, 2017, 12(5): e0177978.
- [41] 陶秀珍, 唐常源, 吴攀, 等. 贵州煤矿区成熟期水稻中重金属的分布特征及风险评价 [J]. *生态环境学报*, 2017, 26(7): 1216-1220.
- [42] 吴迪, 杨秀珍, 李存雄, 等. 贵州典型铅锌矿区水稻土壤和水稻中重金属含量及健康风险评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(10): 1992-1998.
- [43] 杨寒雯, 刘秀明, 刘方, 等. 喀斯特高镉地质背景区水稻镉的富集、转运特征与机理 [J]. *地球与环境*, 2021, 49(1): 18-24.
- [44] 张庭艳, 何腾兵, 田茂苑, 等. 贵州喀斯特山区水稻土与稻米重金属含量的关联性探究 [J]. *山地农业生物学报*, 2021(2): 60-66.
- [45] 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞. 贵州丹寨县土壤-水稻中硒和重金属的积累及迁移特征 [J]. *地球与环境*, 2022, 50(1): 58-65.
- [46] 余祝媛, 贺中华, 梁虹, 等. 贵州省近 55 年降水量时空变化分析 [J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(6): 208-215.
- [47] 陈默涵, 何腾兵, 黄会前. 贵州地形地貌对土壤类型及分布的影响 [J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2016, 33(5): 14-16.
- [48] Kim B S M, Angeli J L F, Ferreira P A L, et al. Critical evaluation of different methods to calculate the geoaccumulation index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista-Southeastern Brazil [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127: 548-552.
- [49] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river [J]. *GeoJournal*, 1969, 2(3): 109-118.
- [50] 柴冠群, 杨娇娇, 范成五, 等. 镉高地质背景区设施栽培对土壤与蔬菜镉积累的影响 [J]. *土壤通报*, 2020, 51(6): 1489-1495.
- [51] 耿丹, 邓琴, 杨珍, 等. 织金县煤矿污灌区土壤及水中重金属含量与污染评价 [J]. *贵州农业科学*, 2015, 43(4): 207-210.
- [52] 郭超, 文字博, 杨忠芳, 等. 典型岩溶地质高背景土壤镉生物有效性及其控制因素研究 [J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, 55(4): 678-687.
- [53] Mamattursun E, Adila H, Yang X Y. Comparison and analysis of estimation methods for heavy metal pollution of farmland soils [J]. *Journal of Resources and Ecology*, 2020, 11(5): 435-442.
- [54] Huang B Y, Zhao F J, Wang P. The relative contributions of root uptake and remobilization to the loading of Cd and As into rice grains: Implications in simultaneously controlling grain Cd and As accumulation using a segmented water management strategy [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 293: 118497.
- [55] Rodda M S, Li G, Reid R J. The timing of grain Cd accumulation in rice plants: The relative importance of remobilisation within the plant and root Cd uptake post-flowering [J]. *Plant and Soil*, 2011, 347(1-2): 105-114.
- [56] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展 [J]. *环境科学*, 1996(1): 89-92.
- [57] Siddique A B, Rahman M M, Lslam M R, et al. Response of iron and cadmium on yield and yield components of rice and translocation in Grain: Health risk estimation [J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2021, 9: 716770.
- [58] Wang P, Chen H P, Kopittke P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 1038-1048.
- [59] 郑涵. 稻田土壤中 Cd 形态与有效性主要影响因子与调控关键技术 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- [60] 陈怀满. 环境土壤学 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [61] McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH [J]. *Soil Science*, 2002, 167(1): 62-67.
- [62] Mou H Y, Chen Y Q, Xue Z, et al. Effect of irrigation water system's distribution on rice cadmium accumulation in large mild cadmium contaminated paddy field areas of Southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141248.
- [63] Shi T R, Zhang Y Y, Gong Y W, et al. Status of cadmium accumulation in agricultural soils across China (1975-2016): From temporal and spatial variations to risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 136-143.
- [64] 罗绪强, 王世杰, 刘秀明, 等. 喀斯特石漠化过程中土壤重金属的地球化学特征 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18(1): 160-166.
- [65] 刘英俊. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [66] 夏汉平. 土壤-植物系统中的镉研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 1997(3): 289-298.
- [67] 陈涛, 吴燕玉, 张学询, 等. 张土灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究 [J]. *环境科学*, 1980(5): 7-11.
- [68] Brookins D G. Eh-pH diagrams for geochemistry [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1988.

- [69] Khaokaew S D, Chaney R L, Landrot G, et al. Speciation and release kinetics of Cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(10):4249-4255.
- [70] 李海龙, 李香真, 聂三安, 等. 水分管理对 Cd-Pb-Zn 污染土壤有效态及水稻根际细菌群落的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7):1456-1467.
- [71] 贺前锋, 桂娟, 刘代欢, 等. 淹水稻田中土壤性质的变化及其对土壤镉活性影响的研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(12):2260-2268.
- [72] 李杉杉. 水稻土中非稳态  $pe+pH$  介导的 Fe 形态转化对水稻 Cd 吸收的影响机制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [73] 方小宇. 贵州省农作物节水高效灌溉制度探讨[J]. *水利科技与经济*, 2014, 20(3):30-31.
- [74] 邢愿, 贺中华. 基于水分亏缺指数的贵州省水稻干旱特征分析[J]. *作物杂志*, 2021(2):191-199.
- [75] Kirk G. *The biogeochemistry of submerged soils*[M]. United Kingdom: Wiley, 2004, 1-15.
- [76] Han X Q, Xiao X Y, Guo Z H, et al. Release of cadmium in contaminated paddy soil amended with NPK fertilizer and lime under water management[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159:38-45.

## Cd Pollution Characteristics of Soil and Rice in Some Main Rice Producing Areas of Guizhou Province

SONG Jiangju<sup>1</sup>, LU Wangbiao<sup>1</sup>, ZHANG Zhen<sup>1</sup>, JIANG Ke<sup>1,2</sup>, ZHANG Qi<sup>1,2</sup>,  
ZENG Guangneng<sup>1,2,3</sup>, HUANG Chengling<sup>1,2</sup>, YANG Cheng<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Lin<sup>3,4</sup>, LUO Weijun<sup>3,4</sup>, WANG Shijie<sup>3,4</sup>

(1.School of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2.Guizhou Provincial Engineering Geological Disaster Prevention and Control Engineering Research Center of Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 3.Puding Karst Ecosystem Research Station, Chinese Academy of Sciences,

Puding Guizhou 562100, China; 4.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** In order to understand the Cd pollution characteristics of paddy soil and rice, the paddy soil and corresponding rice samples were collected from some main rice producing areas in Guizhou Province. Soil pH and Cd content of all samples were tested. The results showed that the soil pH in the study area ranged from 4.81 to 7.56, with an average of 6.45. The range of Cd in soil is 0.372-3.220 mg/kg, and the average is 0.883 mg/kg. The rate of point exceeding the soil standard (risk screening value) is 96.43%, and the Cd content of soil in karst area is higher than that in non-karst area. The Cd content in rice is 0.001-0.439 mg/kg, with an average of 0.039 mg/kg, and the proportion of samples exceeding the safety limit of rice is 3.65%. Further analysis shows that soil Cd in the study area is not only from the contribution of soil forming parent material (parent rock), but also affected by anthropogenic emissions. At the grain filling maturity stage, due to poor water conditions in paddy fields, the high frequency of soil oxidation environment or the long duration of oxidation environment may be one of the main reasons for the excessive Cd of rice. Therefore, in the process of rice planting, intentionally ensuring sufficient water supply in paddy field during grain filling maturity is an effective way to reduce the content of Cd in rice and avoid exceeding the standard of Cd in rice.

**Key words:** cadmium; rice; soil; pollution characteristics; Eh