

doi: 10.11720/wtyht.2020.1562

刘道荣,周漪.浙西水田土壤镉形态与有效性研究[J].物探与化探,2020,44(5):1239-1244. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1562>

Liu D R,Zhou Y.Speciation characteristics and bioavailability of cadmium in paddy soils, western Zhejiang Province[J].Geophysical and Geochemical Exploration,2020,44(5):1239-1244. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1562>

浙西水田土壤镉形态与有效性研究

刘道荣,周漪

(中化地质矿山总局浙江地质勘察院,浙江 杭州 310002)

摘 要:土壤镉(Cd)的生物有效性受多种因素影响,化学形态分布是决定其有效性的重要因素。为查明浙西水稻土 Cd 的生物有效性,分析土壤形态 Cd 与稻谷 Cd 含量关系,采集了 32 个田块土壤样及其中 15 个田块水稻样品,测试了土壤 pH 值、Cd 总含量及各形态 Cd 含量和稻谷 Cd 含量,讨论了不同酸碱度及成土母质条件下土壤 Cd 形态分布特征及其生物有效性,研究了稻谷 Cd 含量与土壤不同形态 Cd 含量的相关性。结果表明,研究区水稻土 Cd 以离子交换态为主(约占全量的 35%),水溶态 Cd 含量最小(约占全量的 1%),其他形态 Cd 介于二者之间。酸性(pH 5.0~<6.5)条件下,土壤中离子交换态 Cd 含量最高,Cd 生物有效性也最高。不同母质形成的土壤 Cd 形态分布特征不同,灰岩类风化物形成的土壤 Cd 形态分布特征与其他成母质区土壤差异明显,不同母质区的 Cd 污染应采取不同的治理措施。相关分析表明,稻谷 Cd 含量与土壤离子交换态 Cd 含量呈极显著相关性($P<0.01$),而与其他形态 Cd 相关性不显著。

关键词:镉;形态分析;水稻土;生物有效性

中图分类号: P593;X171.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2020)05-1239-06

0 引言

《全国土壤污染状况调查公报》^[1]显示,全国农田土壤点位超标率为 19.4%,污染物以 Cd、Ni 等重金属最为突出。Cd 是重金属元素中生物毒性最大的元素之一,对人的肾脏、肺、肝、大脑、骨骼和血液等各系统产生毒性,具有致癌、致畸、致突变的严重危害^[2]。水稻是我国第一大主粮,但水稻对土壤中重金属 Cd 的吸收与运移能力较强,易在稻谷中累积^[3],严重影响稻米食用安全^[4]。

研究表明,Cd 通常富集在 0~20 cm 耕层土壤,随土层深度增加而显著降低^[5]。土壤中能被植物吸收的 Cd 取决于有效态 Cd 而非全量 Cd^[6]。Tessier 等^[7]根据元素在土壤中结合方式,提出多步顺序提取法,将元素分为水溶交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等 5 种形态。陈学诚等^[8]认为 Tessier 多步顺序提取法应用于土壤中 Cd 的形态分布研究基本可行。

土壤元素生物有效性指土壤元素生物有效态量与总量的比值^[9]。Cd 的生物有效性与其形态分配密切相关^[10]。当土壤理化性质发生变化时,各形态间能相互转化,不同的形态分布决定了镉的活动性和生物有效性,其中水溶交换态活性最强,易被植物吸收,是对植物产生污染的主要形态^[11];而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机态被称为生物潜在可利用态,当处在酸性介质时可以释放出来。残渣态较稳定,在土壤中迁移、转化作用弱,被称为生物不可利用态^[12]。喻华等^[13]指出水稻籽粒中 Cd 含量仅与水溶态 Cd 含量呈显著正相关。王昌全等^[14]认为水稻籽粒中 Cd 含量与铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、可交换态 Cd 含量呈显著正相关,而与有机物结合态 Cd 含量呈负相关。李冰等^[15]研究表明水稻籽实中 Cd 含量受碳酸盐结合态 Cd 的显著影响。上述研究表明,不同地区 Cd 生物有效性受不同形态含量的影响。当前多数研究采用 Tessier 五态法,没有进一步区分水溶态与离子交换态、强有机结合态与腐殖酸(弱有机)结合态^[16]。通

收稿日期: 2019-11-29; 修回日期: 2020-03-07

基金项目: 中化地质矿山总局项目“土地质量调查与污染防治团队建设计划”

作者简介: 刘道荣(1982-),男,正高级工程师,主要从事地质与农业地质研究工作。Email:liudaorong0@163.com

常认为有机结合态 Cd 活性较弱,实质是强有机结合态 Cd 的有效性较低,而腐殖酸结合态 Cd 具有一定活性^[17]。

浙西地区水稻土中 Cd 形态分布特征及其生物有效性鲜见报道,本文选择浙西某县多个乡镇 32 块水田为研究对象,通过表层土壤采样,采用改进型 Tessier 逐步提取法^[18],分析土壤 Cd 含量及水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态等 7 种形态 Cd 含量。随机选择其中 15 块稻田采集稻谷样品,探讨水稻土 Cd 形态分布特征及其有效性,采用相关分析研究田间条件下稻谷 Cd 含量与土壤各形态 Cd 含量关系,确定稻谷 Cd 与土壤 Cd 之间的定量关系,以期为水稻安全生产、农田土壤污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

于水稻成熟期,在浙西某县多个乡镇 32 个田块中采集土壤样品。土壤采样点布置在周边无明显重金属污染源的水田中,采用“X”型布点取样,每件样品由 5 个子样点的 0~20 cm 表层土壤组合而成,原始质量大于 2 kg,共 32 件。自然风干后,去除岩屑石块、植物根系等杂物,过 2 mm(10 目)尼龙筛,混匀,分送检样(>200 g)和副样(≥500 g)装入塑料瓶中备用。土壤样品分析由华北有色地质勘查局燕郊中心实验室完成。

随机挑选上述 15 个田块,同步采集水稻籽实样品,水稻籽实分样点与土壤子样点位置对应,亦由 5 个分样点等量组成一个混合样品。采样时,选择长势较好的水稻稻谷,样品质量大于 1 kg,共采集样品 15 件。样品装入袋内密封保存,在室内通风处阴干后,送湖北地质实验测试中心测定 Cd。

1.2 样品分析及质量监控

土壤样品测定 pH 值、全量 Cd 及各形态 Cd。

全量 Cd 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定,测试时插入标准样进行质量监控。所有样品报出率为 100%,准确度和精密度监控样合格率 100%。土壤 Cd 形态分析采用分步提取法,分别用水、MgCl₂ 溶液、NaAc 溶液、Na₄P₂O₇ 溶液、HONH₃Cl 溶液、H₂O₂-HNO₃ 溶液等提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态,后用电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定各形态中的 Cd 含量。各形态含量加和占总量的 87.43%~99.43%,符合文献[17]要求。土壤 pH 值采用离子选择性电极法(ISE)测定。稻谷脱壳后,制成糙米样品,经微波消解,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定稻谷 Cd 含量,测试时插入标准样进行质量监控。分析测试过程严格按文献[18]、[19]执行。

2 结果与讨论

2.1 水稻土全量 Cd、各形态 Cd 及稻谷 Cd 含量特征

32 件土壤样品 pH、全量 Cd、各形态 Cd 含量及 15 件稻谷 Cd 含量特征见表 1。土壤全量 Cd 范围为 0.23×10⁻⁶~13.0×10⁻⁶,最高含量为最低含量的 56.5 倍,平均值为 1.71×10⁻⁶,变异系数 161.60%,属于强度变异,表明土壤中全量 Cd 变化大。土壤 pH 值范围 4.58~7.66,平均 5.37,总体属酸性,其中强酸性、酸性、中性和碱性的样品数为 3、23、5、1 件,变异系数为 14.15%,属于中等变异程度。各形态 Cd 含量变异系数都大于 100%,且离子交换态、碳酸盐结合态 Cd 变异系数大于其他 5 种形态。稻谷 Cd 含量范围 0.016×10⁻⁶~3.513×10⁻⁶,平均值为 0.740×10⁻⁶,变异系数 136.47%,说明稻谷中 Cd 含量变化大。

2.2 水稻土各形态 Cd 组成特征

由土壤样品的各形态 Cd 含量占全量 Cd 的百分率均值(表 2)可知,研究区水稻土 Cd 的主要形态

表 1 土壤全量 Cd、各形态 Cd 含量、pH 及稻谷 Cd 含量

Table 1 The total and fraction Cd content and pH in soil as well as Cd content in rice grains

指标	土壤样品 (n=32)									水稻 (n=15)
	总 Cd	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	pH	稻谷 Cd
最大值	13.0	0.091	8.200	1.980	0.800	1.730	0.640	0.610	7.66	3.513
最小值	0.23	0.001	0.047	0.006	0.025	0.025	0.022	0.015	4.58	0.016
平均值	1.71	0.013	0.705	0.292	0.163	0.245	0.107	0.101	5.37	0.740
标准偏差	2.76	0.020	1.516	0.596	0.218	0.368	0.117	0.111	0.76	1.010
变异系数/%	161.60	148.04	215.09	204.36	133.32	149.91	109.99	110.19	14.15	136.47

注: Cd 含量单位为 10⁻⁶, pH 为无量纲; F₁~F₇ 分别指水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰结合态、强有机结合态和残渣态 Cd; 下同。

表 2 土壤 Cd 不同形态分布

Table 2 The percentage of fraction Cd with its total content in paddy soil

Cd 形态	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	合计
形态分布百分率/%	1.06	34.96	10.45	11.65	15.34	11.20	11.16	95.82

为离子交换态,约 35%;其次为铁锰结合态,约 15%;腐殖酸结合态、强有机结合态、残渣态、碳酸盐结合态比例接近,约 10%;水溶态含量远低于其他形态。这与邓朝阳等^[20]、郝汉舟等^[21] 研究结果类似,土壤中离子交换态 Cd 含量最高。有研究认为土壤类型、土壤理化性质差异可导致各形态 Cd 分布迥异^[14,22]。由于研究区离子交换态 Cd 比例高,且酸性土壤中,碳酸盐结合态 Cd 容易被作物吸收利用,故土壤 Cd 有效性较高。

2.3 水稻土各形态 Cd 含量与土壤 pH 关系

按土壤酸碱度分别统计了强酸性 (pH<5.0)、酸性 (pH 5.0~<6.5)、中性 (pH 6.5~<7.5)、碱性 (pH 7.5~<8.5) 土壤中各形态 Cd 占全量 Cd 的比例。从图 1 可知,强酸性条件下,土壤中 Cd 的溶解度较大,水溶态 Cd 占全量 Cd 的比例大于 1%,其他条件下水溶态 Cd 含量比例小于 1%。离子交换态 Cd 变化则较复杂,pH<6.5 时,离子交换态 Cd 的比例较高,酸性土壤中 (pH 5.0~<6.5) 离子交换态的 Cd 含量最高;pH≥6.5 时,离子交换态 Cd 的比例逐渐降低。碳酸盐结合态 Cd 则表现为从强酸性到中性,比例逐渐增高,当 pH>7.5 后,碳酸盐结合态的 Cd 含量降低。铁锰结合态 Cd 表现为碱性条件下占比最高,强酸性、酸性、中性间差异不大。残渣态 Cd 则在强酸性条件下比例最高,腐殖酸结合态受土壤 pH 值和有机质含量双重影响,变化规律较复杂。强有机结合态 Cd 与 pH 关系不明显。

总体上,土壤 pH 增加,腐殖酸结合态、铁锰结合态的 Cd 含量增高,降低了 Cd 的活动性,减小了 Cd 的生物有效性。

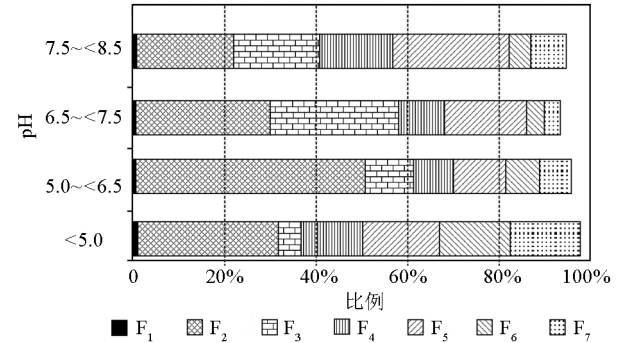


图 1 不同 pH 条件下土壤各形态 Cd 比例

Fig. 1 The ratio of Cd with different forms in soil under different pH

由于土壤中 Cd 的有效性主要受离子交换态及水溶态 Cd 含量影响,而水溶态含量占比太小,实际上离子交换态 Cd 的比例对 Cd 有效性起主要作用。故土壤 pH 值为 5.0~6.5 时,Cd 的有效性最高,往两端 (pH<5 或 pH>6.5),Cd 的有效性逐渐降低。

2.4 水稻土形态 Cd 含量与成土母质关系

为了解不同母质中土壤 Cd 各形态含量比例特征,统计了河漫滩相沉积物、全新世洪冲积物等 6 种母质中不同形态 Cd 占全量 Cd 的比例 (图 2)。结果表明,不同母质形成的土壤,各形态 Cd 占比存在差异。河漫滩相沉积物及全新世洪冲积物形成的土壤 Cd 的不同形态分布接近,离子交换态 (约 32%)>铁锰结合态 (约 15%)>腐殖酸结合态、强有机结合态、残渣态 (各占约 12%)>碳酸盐结合态 (约 10%)>>水溶态 (约 1%)。

灰岩类风化物形成的土壤与其他母质区土壤差异明显,其离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态 Cd 含量比例较接近,各占 19%~25%。强有机结合态、残渣态占比较低,相对而言,Cd 的活动性稍弱,但易受土壤理化性质改变影响,当土壤 pH 降低时,碳酸盐结合态的 Cd 易释放,增加 Cd 的有效性;土壤 Eh 增高或降低,铁锰结合态的 Cd 将释放或固定,从而影响其有效性。

泥质灰岩类风化物形成的土壤具有最高的离子交换态 Cd,碳酸盐结合态和铁锰结合态 Cd 含量接

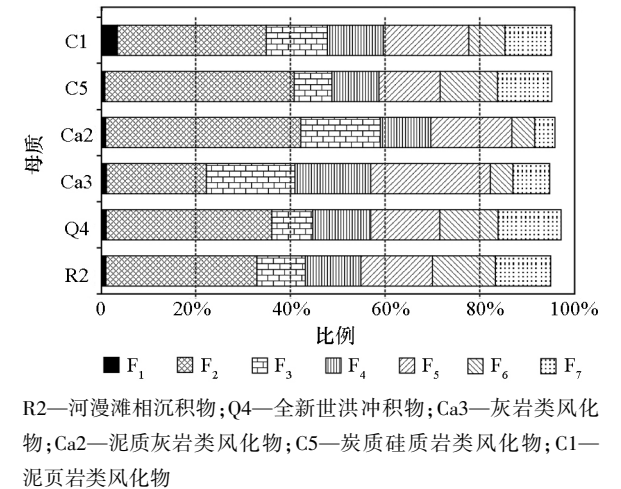


图 2 不同母质条件下土壤各形态 Cd 比例

Fig. 2 The ratio of Cd with different forms in soil under different parent materials

R2—河漫滩相沉积物;Q4—全新世洪冲积物;Ca3—灰岩类风化物;Ca2—泥质灰岩类风化物;C5—炭质硅质岩类风化物;C1—泥页岩类风化物

近(约 17%),强有机结合态及残渣态 Cd 含量最低(约 4%),Cd 的有效性高,且土壤理化性质变化能一定程度影响 Cd 的有效性。

炭质硅质岩类风化物形成的土壤具有较高的离子交换态 Cd,其次为铁锰结合态、强有机结合态和残渣态(约 12%),Cd 的有效性较高,但土壤理化性质改变,不易引起 Cd 有效性的变化。

泥页岩类风化物形成的土壤离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态 Cd 与河漫滩相沉积物类似,但水溶态 Cd 占比最高(3.27%),强有机结合态和残渣态 Cd 略低于河漫滩相沉积物,其 Cd 有效性与全新世洪冲积物形成的土壤有效性接近。

表 3 土壤中不同形态 Cd 与稻谷 Cd 含量的相关性($n=15$)
Table 3 Correlation between different forms of Cd in soil and Cd content in rice

Cd 形态	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇
r	0.473	0.690**	0.189	0.296	0.080	0.301	0.370

注:“**”表示在置信度为 99%时显著相关。

由于研究区 Cd 的生物有效性受离子交换态 Cd 影响,当土壤 pH 增大时,部分离子交换态 Cd 会转为腐殖酸结合态、碳酸盐结合态、铁锰结合态。pH 升高,土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对重金属离子的吸附力加强,土壤有机质—金属络合物的稳定性增大,Cd²⁺在氧化物表面的专性吸附增强,土壤 Cd²⁺生成 Cd(OH)₂ 沉淀的概率增大^[21];土壤溶液中 Fe、Al、Mg 离子浓度减小,使土壤有利于吸附 Cd²⁺,最终导致交换态(包括水溶态)Cd 含量降低^[21]。故土壤 Cd 污染治理时可以通过改变土壤 pH 降低 Cd 的有效性。对于酸性、强酸性土壤,可通过施加碱性钝化材料,适当提高土壤 pH 值(提高至 6.5 以上),降低土壤 Cd 有效性。

不同母质区土壤 Cd 污染,可根据其不同形态 Cd 分布特征及有效性,采用相应的治理措施。除灰岩类风化物外,大部分母质形成的土壤 Cd 污染都可通过提高土壤 pH 值,改变离子交换态 Cd 含量,降低 Cd 的生物有效性。灰岩类风化物土壤离子交换态 Cd 含量比例较低(约 20%),通过提高 pH 难以达到降低有效性的目的,但可通过施加有机肥^[23]、钝化材料^[24-25]等方法抑制 Cd 的活动性。

3 结论

1) 研究区不同形态 Cd 含量相对大小依次为:离子交换态>铁锰结合态>腐殖酸结合态、强有机结合态、残渣态、碳酸盐结合态>>水溶态。

2.5 土壤形态 Cd 与稻谷 Cd 含量关系

根据 15 件土壤 Cd 形态含量与对应稻谷 Cd 含量相关性统计分析结果(表 3),稻谷 Cd 含量与离子交换态 Cd 呈极显著相关性($P<0.01$),线性关系表示为 $y=0.330x+0.332$,而与其他形态 Cd 相关性不显著。水溶态的 Cd 虽然能直接被水稻吸收,但由于其占比很小(约 1%),对稻谷 Cd 的影响贡献率较小。研究区土壤中离子交换态的 Cd 通常占全 Cd 含量大于 30%,且活动性强,对稻谷 Cd 含量影响最显著。这与前述土壤中各形态 Cd 的占比及其有效性讨论结果一致。

2) 离子交换态 Cd 的比例对 Cd 有效性起主要作用。酸性(pH 5.0~<6.5)条件下,土壤 Cd 生物有效性最高。

3) 不同母质形成的土壤,其 Cd 形态分布特征不同。灰岩类风化物形成的土壤离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态 Cd 含量比例较接近,各占 19%~25%;强有机结合态、残渣态占比较低。

4) 稻谷中 Cd 含量与土壤离子交换态 Cd 含量呈极显著相关性($P<0.01$),而与其他形态 Cd 相关性不显著。

致谢:中化地质矿山总局浙江地质勘查院李良传工程师、宋元青高级工程师参与了项目野外工作;审稿专家在本文修改过程中提出了宝贵意见,在此一并表示感谢!

参考文献(References):

[1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[N].中国国土资源报,2014-04-18(002).
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Bulletin of national soil pollution survey [N]. China Land and Resources News, 2014-04-18 (002).
[2] 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.
Wang M M, He M Y, Su D C. Quantitative relationship between paddy soil properties and cadmium content in rice grains[J]. Environmental Science, 2018,39(4):1918-1925.
[3] 朱智伟,陈铭学,牟仁祥,等.水稻镉代谢与控制研究进展[J].中国农业科学,2014,47(18):3633-3640.
Zhu Z W, Chen M X, Mou R X, et al. Advances in research of cad-

mium metabolism and control in rice plants[J]. *Scientia Agricultural Sinica*, 2014, 47(18): 3633–3640.

[4] Chen H M, Zheng C R. Heavy metal pollution in soils in China: Status and countermeasures[J]. *Ambio*, 1999, 28(2): 130–134.

[5] 宗良纲, 徐晓炎. 水稻对土壤中镉的吸收及其调控措施[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(3): 120–123.

Zong L G, Xu X Y. Cadmium absorption of rice from soils and remediations [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(3): 120–123.

[6] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有态镉提取方法研究[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.

[7] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.

[8] 陈学诚, 董文庚, 郎志敏, 等. A. Tessier 逐级提取程序应用于土镉形态研究的可靠性[J]. *环境科学*, 1991, 12(6): 25–28, 36.

Chen X C, Dong W G, Lang Z M, et al. Reliability of Tessier's fractional extraction procedure for cadmium species in soil[J]. *Environmental Science*, 1991, 12(6): 25–28, 36.

[9] 朱亮, 邵孝侯. 耕作层中重金属 Cd 形态分布规律及植物有效性研究[J]. *河海大学学报*, 1997, 25(3): 50–56.

Zhu L, Shao X H. Chemical form distribution and plant availability of Cd in plough horizon[J]. *Journal of Hohai University*, 1997, 25(3): 50–56.

[10] 崔妍, 丁永生, 公维民, 等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. *大连海事大学学报*, 2005, 31(2): 59–63.

Cui Y, Ding Y S, Gong W M, et al. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant[J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 2005, 31(2): 59–63.

[11] 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.

Zhou G H. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2014, 38(6): 1097–1106.

[12] 张季惠, 王黎虹, 张建奎. 土壤中镉的形态转化、影响因素及生物有效性研究进展[J]. *广东农业科学*, 2013(6): 169–171.

Zhang J H, Wang L L, Zhang J K. Transformation and influence factors of existing form of cadmium in soils and its effect on cadmium bioavailability [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2013(6): 169–171.

[13] 喻华, 秦鱼生, 陈琨, 等. 水稻土镉形态分布特征及其生物效应研究[J]. *西南农业学报*, 2017, 30(2): 452–457.

Yu H, Qin Y S, Chen K, et al. Distribution characteristics of cadmium forms and its correlation with biological effect in paddy soil [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2017, 30(2): 452–457.

[14] 王昌全, 代天飞, 李冰, 等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. *生态学报*, 2007, 27(3): 889–897.

Wang C Q, Dai T F, Li B, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007(3): 889–897.

[15] 李冰, 王昌全, 代天飞, 等. 水稻子实对不同形态重金属的累积差异及其影响因素分析[J]. *植物营养与肥科学报*, 2007, 13(4): 602–610.

Li B, Wang C Q, Dai T F, et al. Accumulation of heavy metals in rice seeds as influenced by metal speciation and soil properties[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(4): 602–610.

[16] 周国华, 董岩翔, 张建明, 等. 浙江省农业地质环境调查评价方法技术[M]. 北京: 地质出版社, 2007.

Zhou G H, Dong Y X, Zhang J M, et al. Methodology of evaluation on agro-geology environment survey in Zhejiang[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.

[17] 黄涓, 刘昭兵, 谢运河, 等. 土壤中 Cd 形态及生物有效性研究进展[J]. *湖南农业科学*, 2013(17): 56–61.

Huang J, Liu Z B, Xie Y H, et al. Progress of form and bioavailability of cadmium in soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2013(17): 56–61.

[18] DD 2005-03 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].

DD 2005-03 Technical requirements for analysis of eco geochemical evaluation samples (Trial) [S].

[19] DZ/T 0258-2014 多目标区域地球化学调查规范(1:250000)[S].

DZ/T 0258-2014 Specification of multi-purpose regional geochemical survey(1:250000) [S].

[20] 邓朝阳, 朱霞萍, 郭兵, 等. 不同性质土壤中镉的形态特征及其影响因素[J]. *南昌大学学报: 工科版*, 2012, 34(4): 341–346.

Deng Z Y, Zhu X P, Guo B, et al. Distribution and influence factors of Cd speciation on the soil with different properties[J]. *Journal of Nanchang University: Engineering and Technology*, 2012, 34(4): 341–346.

[21] 郝汉舟, 靳孟贵, 李瑞敏, 等. 耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(1): 92–96.

Hao H Z, Jin M G, Li R M, et al. Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated land[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(1): 92–96.

[22] 汪霞, 南忠仁, 武文飞, 等. 干旱区绿洲土壤中重金属的形态分布及生物有效性研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7): 1663–1667.

Wang X, Nan Z R, Wu W F, et al. Experiments on speciation and bioavailability of selected heavy metals in arid oasis soil, northwest China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(7): 1663–1667.

[23] 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*, 2005, 20(4): 539–544.

Du C Y, Zu Y Q, Li Y. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(4): 539–544.

[24] 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 等. 不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 539–544.

Qin Y L, Xiong S J, Xu W H, et al. Effect of nano zeolite on chemi-

cal fractions of Cd in soil and uptake by Chinese cabbage at different soil pH and cadmium levels [J]. Environmental Science, 2016,37(10):539-544.

[25] 冯佳蓓. 纳米羟基磷灰石对重金属污染农用土壤的修复研究 [D]. 杭州:浙江大学,2015.

Fen J B. Research on heavy metal polluted agricultural soil remediation by nano-hydroxyapatite [D]. Hangzhou: Zhejiang University,2015.

Speciation characteristics and bioavailability of cadmium
in paddy soils, western Zhejiang Province

LIU Dao-Rong, ZHOU Yi

(Zhejiang Geological Prospecting Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Hangzhou 310002, China)

Abstract: The bioavailability of cadmium (Cd) in soil is affected by many factors, while the morphological distribution characteristic is one of the important factors. In order to find out the bioavailability of Cd in paddy soil in western Zhejiang Province and analyze the relationship between the forms of Cd in soil and Cd content in rice grains, the authors collected and analyzed 32 samples of paddy soil and 15 samples of paddy rice. First, the morphological distribution characteristics and biological characteristics of Cd in soil under different pH and parent materials conditions were discussed. And then, by linear correlation analysis, the correlation between the Cd content in rice and different forms of Cd in soil was studied. The results show that Cd in paddy soil is mainly in the form of ion exchange (about 35% of the total amount), and the content of water soluble Cd is the least (about 1% of the total amount), with other forms of Cd in between. Under acidic condition (pH 5.0~6.5), both of the ion-exchange Cd and the bioavailability of Cd are the highest. The morphological distribution characteristics of Cd in soil between the weathered limestone and the other parent materials are quite different. Varying measures should be taken to control the Cd pollution in different parent material areas. The correlation analysis shows that there is a significant correlation between the Cd content of rice and the ion-exchange Cd content ($P<0.01$), but the correlation with other forms of Cd is not obvious.

Key words: cadmium; speciation analysis; paddy soil; bioavailability

(本文编辑:蒋实)