

吴超, 孙彬彬, 成晓梦, 等. 基于 DGT 和化学提取法研究浙西北地质高背景区土壤镉生物有效性[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 823-838. doi: 10.15898/j.ykcs.202211230223.

WU Chao, SUN Binbin, CHENG Xiaomeng, et al. Cadmium Bioavailability Based on Diffusive Gradients in Thin Films Technique and Conventional Chemical Extraction in High Geological Background Soil Area of Northwestern Zhejiang Province, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 823-838. doi: 10.15898/j.ykcs.202211230223.

基于 DGT 和化学提取法研究浙西北地质高背景区土壤镉生物有效性

吴超^{1,2}, 孙彬彬^{1,2*}, 成晓梦^{1,2}, 刘冬³, 乔宇^{1,2}, 贺灵^{1,2}, 曾道明^{1,2}

(1. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000;

3. 山西省地质调查院有限公司, 山西 太原 030000)

摘要: 地质高背景区相较于人类活动引起的土壤镉污染影响范围更广, 在区域尺度上对生态系统和人类健康构成危害。土壤镉生物有效性是决定其生物可利用性、生物毒性的关键因素, 因此探寻可行的土壤镉生物有效性评价方法对污染农用地安全利用和风险管控具有重要的理论和实际意义。DGT 技术、单一提取法、连续提取法和土壤溶液法常用于测定土壤有效镉, 但已有研究成果主要基于同种土地利用类型土壤的室内盆栽实验, 难以代表自然污染土壤中的复杂情况。为探明各土壤重金属有效态提取技术对地质高背景区不同土地利用类型土壤 Cd 生物有效性评估效果, 本文以浙江西北部土壤 Cd 高地背景区水田土壤-水稻籽实和旱地土壤-小白菜样品为研究对象, 实验应用 DGT 技术、单一提取法(0.01mol/L 氯化钙提取)、连续提取法(七步连续提取)和土壤溶液法评价土壤中镉生物有效性。结果显示: ①研究区水田和旱地土壤 Cd 平均含量分别为 1.07mg/kg 和 0.73mg/kg, 显著高于浙江和全国土壤平均水平, Cd 的异常富集主要与浙西北地区广泛分布的黑色岩系有关。②相较于碳酸盐岩区, 黑色岩系区土壤中 Cd 的生物有效组分占比较高, 水田和旱地土壤 Cd 的活动系数(MF)高达 59.9% 和 51.8%, Cd 易在土壤-作物系统中发生迁移富集; ③植物体内镉含量 Cd-P 与不同方法测定的有效镉含量均呈显著正相关, 但 Cd-P 与 DGT 技术测定的有效镉含量相关性优于其他三种方法, 水田土壤测得的有效 Cd 与水稻籽实相关关系: $C_{\text{soln}} > C_{\text{DGT}} > C_{\text{CaCl}_2} > C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$, 旱地土壤测得的有效 Cd 与小白菜相关关系: $C_{\text{DGT}} > C_{\text{CaCl}_2} > C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3} > C_{\text{soln}}$ 。综合比较不同土壤有效 Cd 测定方法的优缺点, DGT 技术可以模拟植物体对 Cd 的动态吸收过程, 更能准确地反映土壤 Cd 生物有效性, 预测作物 Cd 含量水平, 这与已有研究成果一致。此外, 本文研究成果表明 DGT 技术评价土壤 Cd 生物有效性, 不仅适用于人为污染区, 也可应用于地质高背景区。

关键词: 地质高背景; 黑色岩系; 梯度扩散薄膜技术(DGT); 化学提取法; 镉; 生物有效性

要点:

(1) DGT 技术不仅适用于人为污染区, 也可应用于地质高背景区, 有效地模拟植物体吸收重金属的过程机理, 相较于化学提取法能更准确地反映作物 Cd 含量水平。

(2) 单一提取法可用于快速判断土壤 Cd 生物有效性水平, 连续提取法可获取土壤 Cd 形态组成。

收稿日期: 2022-11-23; 修回日期: 2023-01-16; 接受日期: 2023-03-30

基金项目: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中央财政科研项目结余资金项目(JY201905); 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(AS2022P03)

第一作者: 吴超, 硕士, 工程师, 主要研究方向为生态地球化学。E-mail: wuchao@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 孙彬彬, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为生态地球化学。E-mail: sbinbin@mail.cgs.gov.cn。

(3)研究区土壤 Cd 生物有效组分占比较高,有效镉整体上与土壤 pH 值呈负相关关系,与有机质(OM)呈正相关关系。

中图分类号: O614.24+2; S151.9+3

文献标识码: A

镉(Cd)作为一种活动性较强的有毒重金属元素,易通过食物链进入人体,危害人类健康。中国土壤污染状况调查公报显示,Cd 超标率位列中国耕地无机污染物首位。土壤中 Cd 的污染主要来源于人类活动和地质高背景。人类活动如工矿企业“三废”排放和农业生产易引发局部地区土壤重金属污染^[1-2]。此外,由地质作用过程引发的地质高背景也与土壤重金属异常富集密切相关^[3-4],如黑色岩系在沉积过程中富含硫化物和有机质,而 Cd 具有显著的亲硫特点,易与 Zn、Cu、As、Ag、Au、Hg、Sb、Pb 等元素的硫化物共生,使得风化土壤普遍存在 Cd 等重金属超标现象^[5-6]。调查发现,中国浙江西北部黑色岩系分布区土壤中 Cd 含量显著偏高具有区域生态风险,其影响范围自南向北包括开化县、淳安县、临安县、安吉县等地^[7-8]。“自然来源”相较于“人类活动”引起的土壤 Cd 污染影响范围更广,在区域尺度上对生态系统和人类健康构成危害。土壤重金属总量虽能反映重金属富集程度,但其生物可利用性、生物毒性在更大程度上取决于其生物有效性。目前现有土壤环境质量标准多以重金属总量为指标,基于元素总量的评价结果过于保守,会导致不必要的污染土壤修复治理工作。大量研究表明,土壤重金属总量与其生物效应关系错综复杂,由于形态组成不同,等量重金属所表现出的环境生物效应差异很大,采用总量很难科学评价土壤重金属污染水平。因此,生物有效量逐渐成为土壤污染评价与风险预测的重要依据。

已有的土壤重金属有效态测定方法中,操作相对简单、成本相对较低的单一提取法及信息全面的连续提取法是最常用的方法。总体来看,化学提取法获得的土壤重金属元素有效量比总量能更好地反映植物吸收水平,但化学提取法存在浸提原理与作物吸收过程存在差异、浸提剂缺乏普适性、浸提过程中存在再分配和再吸附等问题。梯度扩散薄膜技术(Diffusive Gradients in Thin Films, DGT)是近年来被广泛应用于土壤、水体、沉积物等多种环境介质中各类元素的有效态含量测定的一种新型仿生原位取样技术。该技术以菲克(Fick)扩散第一定律为理论基础获得目标物在环境介质中的(生物)有效态含量及固-液交换动力学信息,同时也削弱甚至消除了土壤

自身理化性质对测定结果的影响。与基于分配平衡原理的传统化学提取法不同,DGT 装置吸收待测物质的过程机理与植物吸收消耗作用引起的目标物质从环境介质到植物体表面的动力学过程机理类似,能较好地反映自然条件下植物对重金属元素的复杂吸收过程^[9-11]。但学者对 DGT 技术能否科学地表征土壤重金属生物有效性仍存在争议。有研究表明,DGT 相较于传统的化学提取法,能较好地模拟植物吸收土壤重金属的过程^[12-13],但也有研究表明 DGT 测定的有效态重金属与植物吸收之间相关性不好,且评价结果与重金属全量、复合污染和植物种类有关^[14]。目前,对土壤 Cd 污染 DGT 的研究主要基于同种土地利用类型土壤的室内盆栽实验。外源添加污染土壤不仅具有较高的生物有效性,同时还会降低土壤 pH 等因素对土壤中重金属生物有效性影响的敏感程度,难以代表自然污染土壤中的复杂情况。针对大田环境下自然来源的地质高背景区土壤 Cd 污染,DGT 的测定结果能否准确地反映土壤 Cd 生物有效性还不十分清楚。

探寻有效的分析方法和技术手段检测土壤重金属生物有效态含量一直是环境科学领域研究的热点。本文在土地质量地球化学调查基础上,以浙西北地质高背景区内的水稻、小白菜及其对应根系土为研究对象,采用 DGT 技术、单一提取法(0.01mol/L 氯化钙提取)、连续提取法(七步连续提取)和土壤溶液法比较评价土壤 Cd 生物有效性,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤和农作物 Cd 含量及有效 Cd;采用电位法(POT)测定土壤 pH 值;采用容量法(VOL)测定土壤有机质(OM)含量,分析 Cd 在土壤-作物系统中的迁移富集特征及赋存形态特征。通过对比土壤有效 Cd 与作物 Cd 含量间相关性,比较各土壤重金属有效态提取技术对地质高背景区不同土地利用类型土壤 Cd 生物有效性评估效果,以期建立地质高背景区土壤 Cd 的生物有效性评价方法,为污染农用地安全利用和风险管控、保障农产品安全提供技术支撑。

1 研究区概况

基于浙江省多目标区域地球化学调查资料,选

择浙江西北部土壤 Cd 高地质背景区为研究对象,采样点主要布设于安吉县和淳安县黑色岩系区,另有少量点位布设于杭州市、诸暨市、建德市作为背景区样品(图1)。浙西地区广泛分布下寒武统黑色岩系,厚度 450~1700m,地层发育较为完整,其中上统为华严寺组和西阳山组;中统为杨柳岗组;下统为荷塘组、大陈岭组。在岩性组合上,寒武统中上部以碳酸盐岩为主,下部为硅质岩夹石煤层和磷矿层^[8]。浙西地区地处亚热带中部,气候湿润,光照充足。年均降水量在 1100~2000mm 之间,全年日照时数 1800~2200h,年平均气温 15~18℃。地貌以山地和丘陵为主,主要土地利用类型为农用地,包括水田、旱地和林地,土壤类型以水稻土、红壤和黄壤为主。

2 实验部分

2.1 样品采集与预处理

研究区内共采集水田土壤-水稻籽实样品 80 套和旱地土壤-小白菜样品 20 套(图1)。样品采集和加工方法严格参照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016),在选定的田块内布设 3 个以上采样小区,协同采集农作物及根系土样品。每个水稻采样点采集 5~10 株稻穗组合成一件样品,质量大于 0.5kg。每个小白菜采样点采集 3~5 株菜叶组合成 1 件样品,质量(鲜重)大于 1kg。在作物样品同点

位处对应采集根系土(0~20cm)样品,土壤样品原始质量大于 1kg。

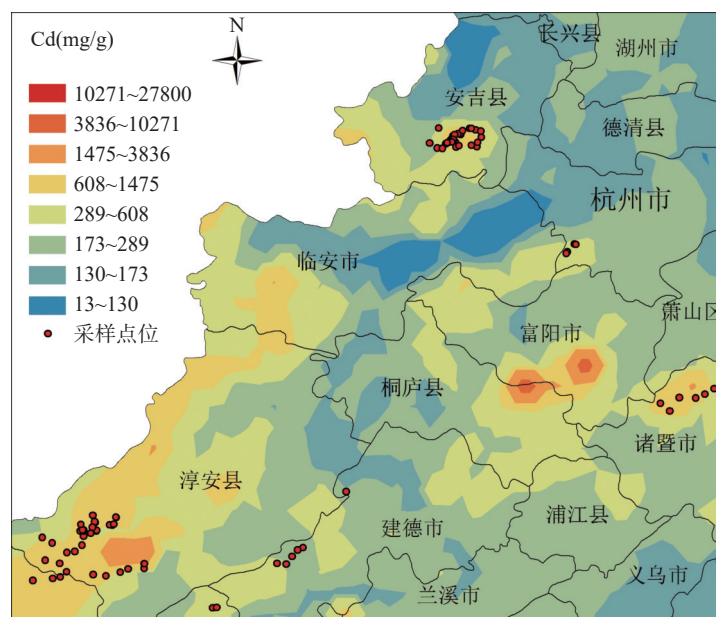
采集的土壤样品经自然风干后,过 10 目(2mm)尼龙筛,全部过筛后的土样混合均匀,留取 100g 土样用于 DGT 方法和土壤溶液法提取有效态镉,剩余样品装入聚乙烯样品瓶中送至实验室用于单一提取法和连续提取法提取有效态镉、土壤镉全量、pH 值和有机质(OM)等测定。采集的水稻穗样品,晒干后送至实验室,实验室将水稻穗脱粒,用纯净水清洗干净后,烘干脱壳去皮,粉碎后用于测定镉全量。小白菜样品送至实验室,经纯净水清洗干净后用干净纱布轻轻擦干,用组织捣碎机捣碎混匀后用于测定镉全量。

2.2 土壤有效镉提取方法

2.2.1 DGT 技术

本实验采用的 DGT 装置购置于南京维申环保科技有限公司,与基质接触面积为 2.54cm²。吸附膜材质为 Chelex-100,厚度 0.4mm,直径 2.5cm。扩散膜材质为聚丙烯酰胺,厚度 0.78mm。滤膜材质为 PES(聚醚砜),厚度 0.14mm,孔径 0.45μm。

DGT 主要测试步骤包括:①土壤预平衡:按照其田间持水量(WHC)的 60% 加去离子水搅拌均匀并恒温放置。放置 48h 后继续添加去离子水至 WHC 的 100%,继续恒温放置 24h;②DGT 装置提



底图数据来源于多目标区域地球化学调查工作。

图1 研究区位置及采样点位示意图

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites. The red point is sampling position, the base map shows the distribution characteristics of Cd content in soil, and the data comes from the multi-purpose regional geochemical survey.

取有效 Cd, 提取 24h; ③DGT 装置的回收和测定。详细操作流程和有效 Cd 浓度(C_{DGT})的计算方法参照文献 [15]。

2.2.2 单一提取法

采用 0.01mol/L 氯化钙作为有效 Cd 提取剂, 具体参照 Houba 等^[16]的方法, 称取 3g 土壤样品, 加入 30mL 0.01mol/L 氯化钙溶液, 室温振荡 2h, 在 3000r/min 下离心 20min, 用 0.45 μ m 聚醚砜滤膜过滤, 用 ICP-MS 测定提取液中 Cd 含量。

2.2.3 连续提取法

参照《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-03), 采用七步连续提取法测定土壤 Cd 形态组成, 包括: 水溶态(F_1)、离子交换态(F_2)、碳酸盐结合态(F_3)、腐植酸结合态(F_4)、铁锰氧化物结合态(F_5)、强有机结合态(F_6)和残渣态(F_7)。其中 F_1 、 F_2 和 F_3 为有效 Cd($C_{F_1+F_2+F_3}$), F_4 、 F_5 和 F_6 为潜在生物有效组分, F_7 为稳定态。

2.2.4 土壤溶液法

待 DGT 实验结束后将培养皿中剩余的土壤全部转移到 50mL 离心管中, 在 3000r/min 下离心 30min, 将上清液用 0.45 μ m 聚醚砜滤膜过滤, 用 ICP-MS 测定溶液中 Cd 含量。

2.3 样品分析测试与质量控制

样品的分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所实验测试中心完成。土壤总 Cd 和作物总 Cd 的测定采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, 美国 ThermoFisher 公司), 样品前处理方法为密闭消解, 方法检出限分别为 0.02mg/kg 和 0.0002mg/kg; 土壤 pH 值的测定采用电位法(雷磁

PHB-4, 中国上海仪电科学仪器股份有限公司), 样品前处理方法为无二氧化碳水浸取, 方法检出限为 0.1; 土壤有机质(OM)的测定采用容量法(VOL), 样品前处理方法为浓硫酸加热消解, 方法检出限为 0.1%。

分析质量控制严格按照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)和《多目标区域地球化学评价规范》(DZ/T 0258—2014)执行。样品分析过程中, 按照规范插入国家一级标准物质(GBW0740~GBW07408、GBW07423~GBW07426)用于检测分析测试的准确度和精密度。各元素指标准确度总体合格率为 100%, 精密度总体合格率为 100%, 达到《多目标区域地球化学评价规范》(DZ/T0258—2014)的要求, 分析数据质量可靠。

3 结果

3.1 土壤镉总量与镉各赋存形态特征

土壤总 Cd 含量(Cd-S)可以在一定程度上说明土壤的污染情况。由表 1 可见, 研究区水田土壤总 Cd 含量在 0.18~6.61mg/kg 之间, 平均值为 1.07mg/kg。旱地土壤总 Cd 含量在 0.16~2.39mg/kg 之间, 平均值为 0.73mg/kg。对比浙江和全国表层土壤背景值数据^[17-19], 研究区水田土壤和旱地土壤中 Cd 平均含量分别是浙江表层土壤(0.07)的 15.3 倍和 10.4 倍, 是全国表层土壤背景值(0.14)的 7.6 倍和 5.2 倍, 显示研究区 Cd 呈明显富集特征。

已有研究表明, 研究区属于典型的黑色岩系地质高背景区, 黑色岩系是一套富含硫化物和有机质的沉积岩, 包含各种暗色页岩、硅质粉砂岩和少量碳酸盐岩, 并富集 Cd 等重金属元素, 在湿热环境中, 黑

表 1 研究区土壤、作物 Cd 含量及土壤理化性质统计

Table 1 Statistical date of Cd concentrations in soil and crop and soil properties in the study area.

土壤-作物系统	参数	Cd-S	Cd-P	BCF	pH	有机质
水田土壤-水稻籽实 (n=80)	最小值	0.18	0.01	0.015	4.9	0.74
	最大值	6.61	3.29	1.18	8.0	7.48
	平均值	1.07	0.26	0.28	6.1	3.40
	标准差	1.27	0.43	0.26	0.8	1.16
	变异系数(%)	119	167	94	14	34
旱地土壤-小白菜 (n=20)	最小值	0.16	0.01	0.03	4.7	1.68
	最大值	2.39	0.31	0.24	6.0	4.80
	平均值	0.73	0.08	0.11	5.3	3.37
	标准差	0.55	0.08	0.06	0.4	0.71
	变异系数(%)	75	99	56	7	21
浙江表层土壤背景值 ^[17]		0.07	-	-	5.7 ^[18]	2.26 ^[18]
全国土壤背景基准值 ^[19]		0.14	-	-	8.0	1.00

注: Cd-S 和 Cd-P 分别为土壤和作物总 Cd 含量, 单位为 mg/kg; BCF、pH 值无量纲; 有机质含量单位为 %。

色岩系暴露于地表时极易风化,使大量有毒重金属淋滤进入地表土壤、水和植物系统,从而影响作物安全和人体健康^[5-6,8]。在全球范围内由黑色岩系引发的土壤Cd异常富集现象广泛存在,如美国加利福尼亚州黑色页岩风化土壤Cd含量为0.59~28mg/kg^[20],韩国Okchon黑色页岩风化土壤Cd含量为0.2~5.7mg/kg^[21],中国重庆黑色岩系区土壤Cd含量为0.88~42.4mg/kg^[22]。其中中国南方黑色岩系带从云南,经贵州、湖南、江西一直延伸到浙江,全长约1600km,是目前世界上最大的黑色岩系带之一^[23]。本研究区处于中国南方黑色岩系带东部,土壤Cd的异常富集与黑色岩系引起的地质高背景密切相关。

土壤重金属的赋存形态特征为研究重金属来源、赋存状态和生物有效性提供了重要信息,研究区土壤Cd形态分布特征见图2。考虑到水溶态(F_1)和离子交换态(F_2)均为土壤中Cd生物活性最强的组分,研究区水溶态(F_1)Cd的相对含量很低,本文将 F_1 和 F_2 态Cd加和统计。研究区土壤 F_1+F_2 态Cd占比最高,相对含量在16.2%~75.0%之间,水田土壤和旱地土壤平均值分别为54%和47.2%。碳酸盐结合态(F_3)是指被束缚在碳酸盐中的部分, F_3 态Cd的相对含量在2.4%~26.6%之间,水田土壤和旱地土壤平均值分别为5.9%和4.6%, F_3 态对pH值敏感,当pH降低时可重新释放进入土壤。腐植酸结合态(F_4)是指被有机质吸附,结合力较弱的部分, F_4 态Cd的相对含量在4.3%~16.8%之间,水田土壤和旱地土壤平均值分别为9.3%和11.5%。铁锰氧化物结合态(F_5)是指被铁锰氧化物包裹或本身为氢氧化物沉淀的部分, F_5 态Cd的相对含量在4.8%~26.7%之间,水田土壤和旱地土壤平均值分别为13.5%和14.3%。强

有机结合态(F_6)Cd的相对含量在2.3%~10.6%之间,水田土壤和旱地土壤平均值分别为4.2%和5.5%。残渣态(F_7)是化学性质最稳定的部分,不易被植物吸收利用, F_7 态Cd的相对含量在5.1%~30.3%之间,水田土壤和旱地土壤平均值分别为13.2%和16.9%。整体来看,研究区土壤Cd中生物有效组分占比较高,具有较强的生物活性。

一般来说,吸附-解吸过程对土壤Cd生物有效性起到关键作用,该过程与土壤酸碱度(pH值)、有机质含量(OM)等因素有着密切的联系。研究表明土壤pH是控制土壤离子化学行为等作用的关键因素,随着pH值降低,土壤颗粒表面对金属元素的吸附作用减弱。由表1可见,研究区水田土壤pH值为酸性到弱碱性(4.9~8.0,平均值6.1),旱地土壤pH值为酸性到弱酸性(4.7~6.0,平均值5.3)。酸性(4.5<pH<5.5)、弱酸性(5.5<pH<6.5)、近中性(6.5<pH<7.5)和弱碱性(7.5<pH<8.5)土壤占比分别为37%、43%、12%和8%,其中80%的样品属于酸性土壤。富含硫化物(黄铁矿)的黑色岩系风化产酸,可能是土壤酸化的重要原因。类似的情况也出现在其他地区,如Park等^[21]报道的韩国中部黑色页岩风化的部分土壤pH低至3.7;刘意章等^[22]报道的重庆黑色岩系风化土壤pH低至3.75,近70%的土壤呈酸性,很可能源于该过程。土壤有机质(OM)具有高比表面积并含有大量官能团,对金属阳离子表现为强结合和固定作用,起到降低毒性的作用,是影响土壤Cd生物有效性的另一个重要指标^[24]。研究区水田土壤和旱地土壤有机质(OM)平均值分别为3.40%和3.37%,高于浙江省及全国表层土壤背景值。

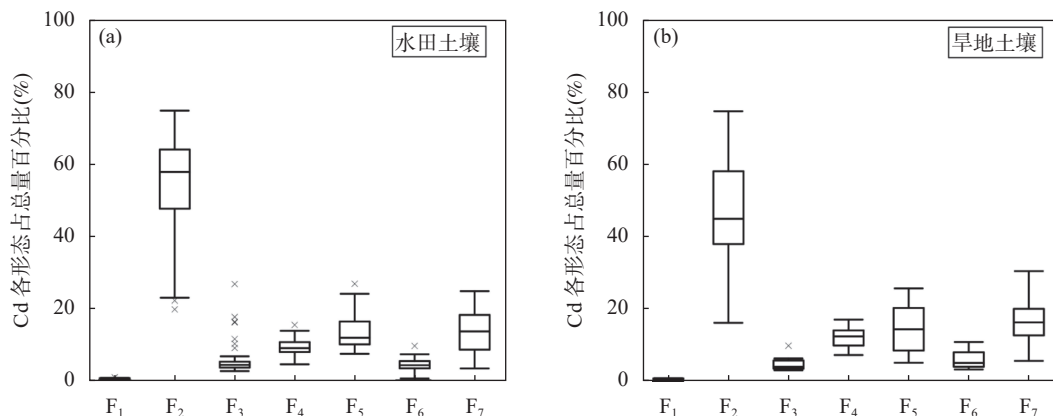


图2 研究区(a)水田土壤和旱地土壤(b)Cd各形态占总量的比例

Fig. 2 Percent distributions among various fractions of soil cadmium in (a) paddy soil and (b) dryland soil. The proportion of bioavailable components of Cd is relatively high.

3.2 作物镉含量特征

研究区水稻籽实中 Cd 含量在 0.01~3.29mg/kg 之间,平均值为 0.26mg/kg。小白菜中 Cd 含量在 0.01~0.31mg/kg 之间,平均值为 0.08mg/kg(表 1)。参照《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中规定的“稻谷”和“叶菜蔬菜”Cd 污染阈值对作物样品进行食用安全性评估,研究区水稻籽实和小白菜的 Cd 超标率分别为 34% 和 10%。进一步参照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中规定的 Cd 污染风险筛选值对土壤样品进行污染风险评估,研究区水田和旱地土壤 Cd 超标率分别为 70% 和 75%,作物超标率显著低于土壤超标率。类似地,马宏宏等^[4]和宋波等^[25]测定的广西高 Cd 地质背景区水稻籽实超标率分别为 8.8% 和 4.2%,同样明显低于土壤 Cd 超标率(95.6% 和 33.3%)。可见,虽然地质高背景区土壤 Cd 超标率较高,但农作物超标率相对较低,如果仅以土壤中总 Cd 含量的高低划分污染风险筛选区难以科学评价土壤 Cd 污染水平,会造成土地资源的严重浪费,应综合考虑土壤中 Cd 的生物有效性。

生物富集系数(BCF)可以反映重金属在农田-作物系统中的迁移富集情况,用农作物重金属含量与其对应土壤中重金属含量的比值表示。BCF 越大,表明重金属在土壤-作物系统中的迁移富集能力越强。研究区水稻籽实 Cd 的 BCF 值在 0.015~1.18 之间,平均值为 0.28。小白菜 Cd 的 BCF 值在 0.03~0.24 之间,平均值为 0.11。水稻籽实和小白菜 Cd 的 BCF 平均值均大于 0.1(表 1),说明土壤中的 Cd 比较容易在作物中富集。进一步对比不同成因 Cd 污染区水稻籽实 BCF 值(表 2)。本研究与唐豆等^[3]对浙江安吉水稻籽实 Cd 的 BCF 研究结果相差不大,两者具有相似的地质背景(黑色岩系)。与马宏宏等^[4]和宋波等^[25]的研究结果相比,广西横县和广西西南部地区(碳酸盐岩区)水稻籽实 Cd 的 BCF 值明显低于本研究区结果,Cd 的 BCF 值分别相差 3.7 倍和 7.4 倍。可见,黑色岩系区水稻籽实 Cd 的 BCF 值明显高于碳酸盐岩区研究结果。与 Chen 等^[26]和倪卫东等^[27]对长三角和珠三角工业区人为污染农田的研究结果相比,水稻籽实 Cd 的 BCF 值相差不大。一般情况下,地质高背景区主要是成土母岩风化来的“内源”重金属,稳定性较强,不容易被植物吸收利用。而人类活动引入的“外源”重金属大都在土壤中不太稳定,有着较高的生物有效性,如白宇明等^[28]研究发现河套平原某城市工业区土壤 Cd 生物有效组分占比为 44.93%,RAC 指数达到高风险等级。值得

注意的是,本研究区土壤中 Cd 虽然源自黑色岩系母岩,仍表现出较高生物有效性。刘意章等^[22]研究结果也表明,不同区域黑色岩系风化土壤中重金属的赋存形态特征具有一定相似性,Zn、Cu、Cr 和 Ni 主要赋存在残渣态中,但 Cd 的残渣态比例相对较低。研究区作为黑色岩系母质重金属地质高背景区,土壤中高度富集 Cd,且其生物有效组分占比较高,Cd 易在土壤-作物系统中的迁移富集,导致农作物中 Cd 的富集和超标。

表 2 不同成因 Cd 污染区水稻籽实生物富集系数(BCF)

Table 2 Bioconcentration factor (BCF) of Cd in rice from different sources.

水稻采样地区	Cd 污染源	Cd 含量	Cd 含量	Cd 含量
		最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
本研究区	黑色岩系	0.015	1.18	0.28
浙江安吉 ^[3]	黑色岩系	-	-	0.36
广西横县 ^[4]	碳酸盐岩	0.003	0.735	0.076
广西西南部 ^[25]	碳酸盐岩	0.001	0.174	0.038
长三角工业区 ^[26]	人为活动	0.01	0.94	0.25
珠三角工业区 ^[27]	人为活动	0.20	0.46	0.35

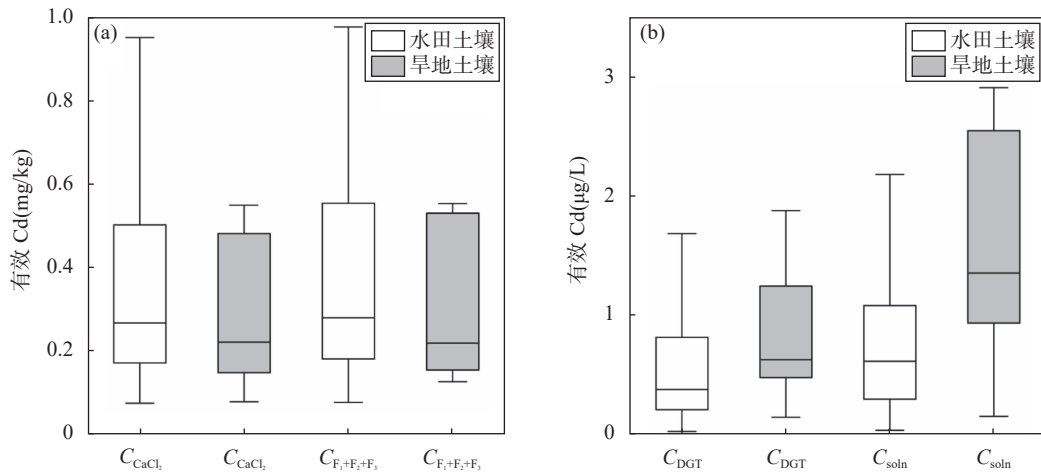
3.3 四种提取技术测定评价土壤镉生物有效性结果

土壤有效 Cd 是否与作物体内 Cd 含量之间存在线性相关及相关程度是决定土壤有效 Cd 评价方法适宜性的根本依据。本研究应用 DGT 技术、单一提取法(0.01mol/L 氯化钙提取)、连续提取法(七步连续提取)和土壤溶液法测定土壤有效 Cd 含量,测定结果分别记为 C_{DGT} 、 C_{CaCl_2} 、 $C_{F_1+F_2+F_3}$ 和 C_{soln} (图 3)。Kolmogorov-Smirnov(K-S)正态分布检验结果显示: C_{DGT} 、 C_{CaCl_2} 、 $C_{F_1+F_2+F_3}$ 、 C_{soln} 和作物 Cd 含量(Cd-P)均符合对数正态分布。将数据进行对数变换后,分别将 4 种方法测定的土壤有效 Cd 与作物 Cd 含量进行线性相关分析,结果见表 3。从 Pearson 系数可知,4 种方法测定的土壤有效 Cd 与作物体内 Cd 均表现出显著的正相关性($P < 0.01$)。对于研究区水田土壤,不同方法测得的有效 Cd 与水稻籽实 Cd 含量相关系数大小依次为: $C_{soln} > C_{DGT} > C_{CaCl_2} > C_{F_1+F_2+F_3}$ 。对于研究区旱地土壤,测得的有效 Cd 与小白菜 Cd 含量相关系数大小依次为: $C_{DGT} > C_{CaCl_2} > C_{F_1+F_2+F_3} > C_{soln}$ 。

4 讨论

4.1 DGT 技术测定结果分析

应用 DGT 技术对研究区水田和旱地土壤测定的



a—单一提取法和连续提取法； b—DGT 法和土壤溶液法。

图3 不同方法测定的土壤有效 Cd 含量特征

Fig. 3 Available Cd of Se determined by different methods.

表 3 土壤有效 Cd 与作物 Cd 含量线性相关系数

Table 3 Relationships between available Cd in soil and Cd concentration in crops.

项目	n	C _{DGT}	C _{CaCl₂}	C _{F₁+F₂+F₃}	C _{soln}
Cd-P(水稻籽实)	80	0.622**	0.583**	0.577**	0.634**
Cd-P(小白菜)	20	0.887**	0.795**	0.717**	0.635**

注: Cd-P 为作物 Cd 含量; “**”表示 $P < 0.01$ 水平(双侧)极显著相关。

有效 Cd(C_{DGT})含量范围分别为 0.02~1.69 $\mu\text{g/L}$ 和 0.14~1.88 $\mu\text{g/L}$ (图 3), 平均值分别为 0.78 $\mu\text{g/L}$ 和 0.62 $\mu\text{g/L}$ 。由表 3 可知, C_{DGT} 在水田和旱地土壤中与作物 Cd 含量的相关系数分别为 0.622 和 0.887, 大于 C_{CaCl_2} 和 $C_{F_1+F_2+F_3}$ 。 C_{soln} 虽然在水田土壤中与作物 Cd 含量的相关系数大于 C_{DGT} , 但其生物有效性评价效果不稳定。本文中 DGT 技术反映的土壤 Cd 生物有效性要优于 0.01mol/L 氯化钙提取法、七步连续提取法和土壤溶液法, 且评价效果不受土地利用类型影响。类似地, 陈静等^[29] 分别应用 DGT 技术和 5 种化学提取法评价 Zn-Cd 复合污染土壤中 Cd 的生物有效性, 结果表明 DGT 技术优于化学提取法。姚羽等^[30] 采用盆栽试验和外源添加 Pb-Cd 复合污染方式, 应用 DGT 技术和传统化学方法评价土壤 Cd 生物有效性, 结果也表明 DGT 技术优于化学提取法。刘小莲等^[31] 比较研究了 DGT 技术、0.01mol/L 氯化钙提取法和土壤溶液法测定的有效 Cd 与水稻籽实 Cd 含量相关性, 结果表明 DGT 技术相较于传统化学提取法能更好地反映土壤 Cd 生物有效性。

土壤-作物系统中 Cd 的生物有效性是一个不断

变化的动态过程, 伴随作物根系对 Cd 的吸收, 根系附近土壤溶液中的 Cd 浓度下降, 促使被土壤吸附的非稳态 Cd 释放到土壤溶液中。这个过程可以概括为两个不同的阶段, 即以物理化学作用为基础的解吸过程和以生物学作用为驱动的吸收过程。传统的化学提取法基于平衡原理, 采用特定的化学试剂和提取流程, 从土壤中提取一个或几个特定目标态组分, 其测定结果都是操作意义上的“相态”, 无法反映土壤释放动力学过程对生物有效性的影响。DGT 装置吸收待测物质的过程, 其机理与植物吸收消耗作用引起的目标物质从环境介质到植物体表面的动力学过程机理类似, 测定的有效 Cd(C_{DGT})包括土壤溶液中的离子态物质、络合态物质中的可解离物质以及固相向液相的补给物质, 该浓度反映了环境介质对目标元素的再补给能力以及对补给过程有所贡献的元素赋存形态^[32], 其结果不仅反映了土壤固相和土壤溶液间的静态过程, 还包括土壤固相释放补给土壤溶液的动态过程。Tian 等^[33] 利用多因子分析发现, DGT 技术几乎不受土壤基本性质影响。因此, 与传统的化学提取法和土壤溶液法相比, DGT 技术是评价土壤 Cd 生物有效性和预测作物 Cd 含量的较好方法。

4.2 氯化钙(单一提取法)测定结果分析

单一提取法是目前普遍采用的土壤有效态重金属测定方法, 常用的有效态 Cd 提取剂类型主要有盐溶液(CaCl_2 、 MgCl_2 、 NH_4NO_3 等), 稀酸(盐酸、硝酸、乙酸等), 络合剂(EDTA、DTPA 等)缓冲溶液(NH_4OAc 等)。本文采用的 0.01mol/L 氯化钙提取

法对研究区水田和旱地土壤测得的有效 Cd(C_{CaCl_2}) 含量范围分别为 0.07~0.95mg/kg 和 0.08~0.55mg/kg (图 3), 平均值分别为 0.58mg/kg 和 0.31mg/kg。 C_{CaCl_2} 在水田和旱地土壤与作物 Cd 含量的相关系数分别为 0.583 和 0.795, 表现出较好的相关性水平, 整体来看其评价效果仅次于 DGT 技术(表 3)。值得注意的是, 国家标准《土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法》(GB/T 23739—2009)中规定的有效 Cd 提取剂类型为 DTPA, 但 DTPA 在普适性方面有所欠缺, 其应用于酸性土壤可能会超过土壤溶液缓冲能力, 导致碳酸盐和铁锰氧化物吸附的重金属释放, 不能很好地评价酸性土壤中 Cd 生物有效性。本研究区土壤呈明显的酸化特征, 因此 DTPA 并不适用。近年来中性盐提取剂 0.01mol/L 氯化钙受到学者广泛关注, 在美国、欧洲、澳大利亚和新西兰等国家地区得以应用^[34]。研究表明, 氯化钙溶液能有效地置换出被土壤颗粒吸附的金属离子, 且土壤 pH 和土壤结构变化对置换率的影响较小, 适用范围广^[35-36]。氯化钙溶液主要通过静态离子交换作用置换出土壤吸附态 Cd, 提取的有效 Cd 的形态主要为水溶态和离子交换态, 但土壤中部分生物可利用的金属(如土壤颗粒或土壤溶液中不稳定的有机和无机络合物)可能未被提取出来, 因此可能会低估土壤中 Cd 的生物有效性。

4.3 七步法(连续提取)测定结果分析

与单一提取法相比, 连续提取法能够提供重金属的赋存形态特征, 可以更加全面地评价土壤中重金属的移动性、有效性和潜在毒性。本文采用七步法对土壤样品进行连续化学提取分析, 获得 Cd 的七种赋存形态。一般将水溶态(F_1)、离子交换态(F_2)和碳酸盐结合态(F_3)归为生物有效组分($C_{F_1+F_2+F_3}$), 将腐植酸结合态(F_4)、铁锰氧化物结合态(F_5)和强有机结合态(F_6)归位潜在生物有效组分, 残渣态(F_7)则为稳定态^[37]。研究区水田和旱地土壤测得的 $C_{F_1+F_2+F_3}$ 含量范围分别为 0.08~3.95mg/kg 和 0.13~1.61mg/kg (图 3), 平均值分别为 0.64mg/kg 和 0.40mg/kg。 $C_{F_1+F_2+F_3}$ 在水田和旱地土壤与作物 Cd 含量的相关系数分别为 0.577 和 0.717, 低于 0.01mol/L 氯化钙提取法和 DGT 技术(表 3)。

活动系数(MF)为土壤中 Cd 的生物有效组分($C_{F_1+F_2+F_3}$)占全部形态的相对比例^[38]。MF 越大, 表明 Cd 的活动性越强。研究区水田和旱地土壤 Cd 的 MF 平均值分别为 59.9% 和 51.8%, 表现出较高的生物活性。类似的, 夏伟等^[39]报道的湖北宣恩县黑色

岩系区土壤 Cd 的 MF 平均值为 44.4%, 邓帅等^[40]报道的重庆市城口县黑色岩系区土壤 Cd 的 MF 平均值为 49%。但马宏宏等^[41]对广西横县碳酸盐岩区的土壤研究结果表明, 土壤中 Cd 主要以残渣态形式存在(58.1%), Cd 的 MF 平均值仅为 21%(图 4)。可见, 虽然黑色岩系区和碳酸盐岩区形成的土壤均具有显著的 Cd 富集特征, 是地质成因土壤 Cd 高背景区的主要类型。但不同母质风化的土壤中 Cd 的赋存形态差异明显, 碳酸盐岩区成土母岩风化土壤中 Cd 主要以残渣态形式存在, 生物有效组分占比较低, 而黑色岩系区成土母岩风化土壤中 Cd 的生物有效组分占比较高, 表现出较高生物活性^[22]。

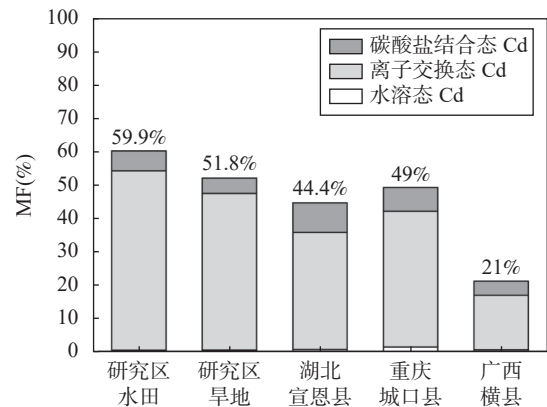


图4 不同地区土壤Cd活动系数(MF)

Fig. 4 Cd mobility coefficient in different areas. The proportion of bioavailable components of Cd is relatively high in the weathering soil of the black shale area, showing a high biological activity.

4.4 土壤溶液法测定结果分析

土壤溶液(C_{soln})是植物体与土壤环境进行物质交换的主要场所, 因此可以指示土壤重金属的生物有效性, 研究区水田和旱地土壤 C_{soln} 含量范围分别为 0.03~2.18 μ g/L 和 0.15~2.91 μ g/L (图 3), 平均值分别为 1.22 μ g/L 和 1.99 μ g/L。由表 3 可见, 土壤溶液法测得的 C_{soln} 在水田土壤中与作物 Cd 含量的相关系数大于 C_{DGT} 、 C_{CaCl_2} 和 $C_{F_1+F_2+F_3}$, 但其在旱地土壤中与作物 Cd 含量的相关系数最小, 生物有效性评价效果不稳定。这主要由于土壤溶液中部分重金属形态可供植物吸收利用, 另外还含有不能被植物吸收利用的惰性形态, 同时难以提取出潜在可利用态, 具有较大局限性^[30]。此外, 由于土壤溶液的分离需要在高转速下离心, 这会破坏元素在土壤固相与土壤溶液间的原始平衡, 从而影响测定结果^[42]。

4.5 四种提取技术综合评价

由表3可见,4种方法测定的土壤有效Cd与作物体内Cd均表现出显著的正相关性,本文采用的土壤有效Cd提取技术均可有效地反映土壤中有有效Cd含量水平。比较不同土壤有效Cd测定方法的优缺点及其适用性,DGT技术、单一提取法、连续提取法和土壤溶液法的适用范围和意义各不相同,但在土壤Cd生物有效性研究中均发挥不可替代的作用。DGT技术可以模拟植物体对Cd的动态吸收过程,能更准确地反映土壤Cd生物有效性。单一提取法操作相对简单、成本相对较低,主要用于快速判断土壤Cd生物有效性水平,推荐0.01mol/L氯化钙作为土壤有效Cd的提取剂。连续提取法则侧重于土壤中有有效Cd和潜在有效Cd的分析。土壤溶液不仅可以反映生物有效性,还是环境模型预测和定量评估土壤重金属地表径流和下渗迁移的关键参数。但各方法均存在一定的局限性,如单一提取剂缺乏普适性、连续提取存在再分配和再吸附问题、DGT装置成本较高等。

4.6 有效镉与土壤理化性质关系

重金属的生物有效性与土壤性质密切相关,本文分别将4种方法测定的土壤有效Cd与土壤pH值和有机质(OM)进行线性相关分析,结果见表4。土壤pH值与不同方法测定的有效Cd整体上呈负相关性,随着pH值的降低,土壤有效Cd含量增加。一般认为,土壤pH降低会将潜在生物可利用态的重金属从土壤中释放出来(或降低表面带负电荷矿物对重金属的吸附),从而增加重金属的活动性,因此防止土壤酸化是降低土壤Cd生物有效性和污染风险的重要方法。土壤有机质(OM)与不同方法测定的有效Cd整体上呈正相关性。土壤中多数有机质不可溶(呈固相),对金属阳离子及有机污染物表现为强结合和固定作用,起到降低毒性的作用,然而这与本文土壤有机质与有效Cd呈正相关性的研究结果不符。Frohne等^[43]研究认为有机质可以向土壤溶液提供低分子量的有机物,与重金属形成螯合物,可提高重金属生物有效性。余贵芬等^[44]研究结果同样表明,有机质中的低分子量的腐植酸和有机酸组分对Cd

起到活化作用,提高了Cd的生物有效性。可见,由于土壤有机质组成极为复杂,其对Cd生物有效性的影响是双向的,可溶性与不可溶性有机质的组成比例,决定了有机质对Cd生物有效性的作用效果。

表4 土壤有效Cd与土壤pH值和有机质(OM)线性相关系数
Table 4 Relationships between available Cd, pH value and organic matter (OM) in soil.

土壤类型	项目	C_{DGT}	C_{CaCl_2}	$C_{F_1+F_2+F_3}$	C_{soln}
水田土壤 ($n=80$)	pH	-0.678**	0.154	-0.053	-0.249**
	有机质	0.032	0.314**	0.284	-0.126
旱地土壤 ($n=20$)	pH	-0.400	0.096	-0.186	-0.515*
	有机质	0.241	0.362	0.242	0.160

注:***表示 $P<0.01$ 水平(双侧)极显著相关; **表示 $P<0.05$ 水平(双侧)极显著相关。

5 结论

本文以浙江西北部土壤Cd地质背景区水田土壤-水稻籽实和旱地土壤-小白菜样品为研究对象,实验应用DGT技术、单一提取法(0.01mol/L氯化钙提取)、连续提取法(七步连续提取)和土壤溶液法评价土壤中镉生物有效性。结果表明:①研究区表层土壤Cd平均含量显著高于浙江和全国土壤背景值,超过土壤污染风险筛选值的比例较高,Cd的异常富集主要与浙西北地区广泛分布的黑色岩系有关。②相较于碳酸盐岩区,黑色岩系区土壤中Cd的生物有效组分占比较高,表现出较高的生物活性,Cd易在土壤-作物系统中发生迁移富集。土壤有效镉整体与土壤pH值呈负相关关系,与有机质(OM)呈正相关关系。③对比不同土壤镉生物有效性评价方法,DGT技术测定的有效镉与作物镉含量相关关系优于单一提取法、连续提取法和土壤溶液法。

本研究查明了DGT技术是评价地质高背景区不同土地利用类型土壤Cd生物有效性的适宜方法,DGT技术可实际应用于地质高背景区土壤Cd生态风险评估。DGT吸收待测物质的过程机理与植物吸收消耗作用引起的目标物质从环境介质到植物体表面的动力学过程机理类似,在重金属生物有效性研究方面相较于其他化学分析方法更具优势。

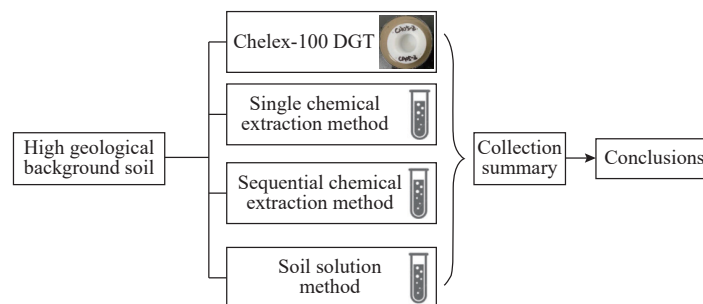
Cadmium Bioavailability Based on Diffusive Gradients in Thin Films Technique and Conventional Chemical Extraction in High Geological Background Soil Area of Northwestern Zhejiang Province, China

WU Chao^{1,2}, SUN Binbin^{1,2*}, CHENG Xiaomeng^{1,2}, LIU Dong³, QIAO Yu^{1,2}, He Ling^{1,2}, ZENG Daoming^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources; Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
2. UNESCO International Center on Global-scale Geochemistry, Langfang 065000, China;
3. Shanxi Geological Survey Institute Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) DGT technology is not only suitable for anthropogenic pollution areas, but also for high geological background areas. The DGT technique can be used to simulate the Cd release process from soil to solution caused by plant root absorption, which can more accurately reflect the Cd content in crops than the chemical extraction method.
- (2) The single extraction method can be used to quickly assess the bioavailability of soil Cd, and the sequential extraction method can be used to obtain the speciation characteristics of soil Cd.
- (3) The proportion of bioavailable components of soil Cd is relatively high in the study area, and the available Cd is positively correlated with soil pH and OM.



ABSTRACT

BACKGROUND: High geochemical background has a greater impact on soil Cd pollution than human activities and is more detrimental to the environment and human health on a regional level. Research shows that the bioavailability of Cd in soil is the key factor to determine its bioavailability and biotoxicity, so it is of great theoretical and practical significance to find an effective method to evaluate the bioavailability of Cd in soil for the safe use and risk control of contaminated agricultural land. Single extraction methods with relatively simple operation and relatively low cost and sequential extraction methods providing morphological distribution feature information, are the most common methods for evaluation of heavy metals bioavailability in soil. In general, the available amount of soil heavy metals obtained by chemical extraction methods can better reflect the level of plant absorption than the total amount. However, chemical extraction methods have some drawbacks, including differences between the extraction principle and crop absorption process, a lack of universality in the extracts, redistribution and re-adsorption during the extraction process, and most notably, the failure to take into account dynamic changes in heavy metal concentrations in the root environment.

Diffusive gradients in thin-films (DGT) technique is a new biomimetic *in-situ* sampling technique, which has been widely used to assess the bioavailability of various elements in soil, water, sediment and other environmental media in recent years. The process of DGT absorbing target elements is similar to plants absorption, which can better reflect bioavailability. However, existing research results using DGT to evaluate soil Cd pollution is mainly based on indoor pot experiments. Exogenous addition of heavy metals to contaminated soil not only has high bioavailability, but also reduces the sensitivity of soil pH and other factors to the bioavailability of heavy metals in soil, which does not accurately represent the complex situation in naturally contaminated soil.

It is not clear whether the results of DGT can accurately reflect the bioavailability of soil Cd in high geological background areas. In order to confirm whether DGT technology can effectively evaluate the bioavailability of soil Cd in high geochemical background areas when compared to existing chemical extraction methods, 80 sets of paddy soil-rice and 20 sets of dry soil-bok choy samples were collected in the black shale area of Northwest Zhejiang Province. The DGT technology, 0.01mol/L CaCl₂ extraction method, seven-step extraction method and soil solution method were used to evaluate the bioavailability of Cd in soil. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine Cd content and available Cd in soil and crop. Soil pH was determined by potentiometry (POT), and soil organic matter (OM) was determined by oxidation combustion potentiometry (POT). The migration and accumulation characteristics of Cd in a soil-crop system were analyzed. The evaluation effects of different bioavailability evaluation methods were compared by the correlation between available Cd and crop Cd content.

RESULTS: (1) The total content and fraction distribution characteristics of Cd in soil. The results show that the Cd average contents in paddy soil and dry soil in the study area are 1.07mg/kg and 0.73mg/kg, respectively, remarkably higher than the background values of soil in Zhejiang Province and China. The abnormal enrichment of Cd is mainly related to the widespread black shale in Northwest Zhejiang. For the sequential extraction procedures, the average content in paddy soil of water-soluble and exchangeable Cd, carbonate-bound Cd, humic acid-bound Cd, Fe-Mn oxide-bound Cd, strong organic-bound Cd and residual Cd are 54%, 5.9%, 9.3%, 13.5%, 4.2% and 13.2%, respectively. The average content in dry soil of water-soluble and exchangeable Cd, carbonate-bound Cd, humic acid-bound Cd, Fe-Mn oxide-bound Cd, strong organic-bound Cd and residual Cd are 47.2%, 4.6%, 11.5%, 14.3%, 5.5% and 16.9%, respectively. On the whole, the bioavailable component of Cd in the study area accounts for a relatively high proportion.

(2) Characteristics of Cd content in crop. The content of Cd in rice seed in the study area ranges from 0.01mg/kg to 3.29mg/kg, with an average of 0.26mg/kg. The Cd content in bok choy ranges from 0.01mg/kg to 0.31mg/kg, with an average of 0.08mg/kg. In comparison to China's contaminant limit of national food safety standards (GB2762—2017), the over-standard rates of Cd in rice and bok choy are 34% and 10%, respectively. The soil samples are further assessed according to *Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land* (GB15618—2018), the Cd over-standard rates of paddy soil and dry soil are 70% and 75%, respectively. The Cd over-standard rate of soil samples is significantly higher than crop samples. Therefore, the bioavailability of Cd in soil should be considered to scientifically evaluate the pollution level of Cd in soil.

(3) Assessment of Cd bioavailability in soil by four extraction methods. The DGT technology, 0.01mol/L CaCl₂ extraction method, seven-step extraction method and soil solution method are used to evaluate the bioavailability of Cd in soil. The results are as follows: C_{DGT} , C_{CaCl_2} , $C_{F_1+F_2+F_3}$ and C_{soln} (Fig.3). There is a significant positive correlation between Cd-P and available Cd determined by different methods, but the correlation between C_{DGT} and crop Cd content is better than 0.01mol/L CaCl₂ extraction method, seven-step extraction method and soil

solution method. The correlation between available Cd in paddy soil and rice are $C_{\text{soln}} > C_{\text{DGT}} > C_{\text{CaCl}_2} > C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$. The correlation between available Cd in dry soil and bok choy are $C_{\text{DGT}} > C_{\text{CaCl}_2} > C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3} > C_{\text{soln}}$ (Table 3).

DISCUSSION: (1) Results of DGT technique. The available Cd (C_{DGT}) content measured by DGT for paddy and dry soil in the study area ranges from 0.02 $\mu\text{g/L}$ to 1.69 $\mu\text{g/L}$ and from 0.14 $\mu\text{g/L}$ to 1.88 $\mu\text{g/L}$, with average values of 0.78 $\mu\text{g/L}$ and 0.62 $\mu\text{g/L}$, respectively (Fig.3). The correlation coefficients between C_{DGT} and Cd-P in paddy soil and dry soil are 0.622 and 0.887, respectively (Table 3), which are larger than C_{CaCl_2} , $C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$ and C_{soln} . The DGT technique is superior to the 0.01mol/L CaCl_2 extraction method, seven-step sequential extraction method and soil solution method in reflecting soil Cd bioavailability, and the evaluation effect is not affected by land use types. The DGT technique can be used to simulate Cd release process from soil to solution caused by plant root absorption, and reflects the Cd content in crops more accurately than chemical extraction methods.

(2) Results of 0.01mol/L CaCl_2 extraction method. The available Cd (C_{CaCl_2}) content measured by 0.01mol/L CaCl_2 extraction method for paddy and dry soil in the study area ranges from 0.07mg/kg to 0.95mg/kg and from 0.08mg/kg to 0.55mg/kg, with average values of 0.58mg/kg and 0.31mg/kg, respectively (Fig.3). The correlation coefficients between C_{CaCl_2} and Cd-P in paddy soil and dry soil are 0.583 and 0.795 respectively (Table 3), which shows a good level of correlation. On the whole, its evaluation effect is second only to DGT technology. Studies have shown that C_{CaCl_2} solution can effectively replace metal ions adsorbed by soil particles, and the change of soil pH and soil structure has little effect on the replacement rate, giving it a wide range of applications. C_{CaCl_2} solution mainly displaces the adsorbed Cd from soil through static ion exchange, and the extracted available Cd is mainly water-soluble and exchangeable Cd, but some bioavailable metals in soil (such as soil particles or unstable organic/inorganic complexes in soil solution) may not be extracted, so the bioavailability of Cd in soil may be underestimated.

(3) Results of seven-step extraction method. Compared with the single extraction method, the sequential extraction method provides the speciation characteristics of heavy metals, and can be used to more comprehensively evaluate the mobility, availability and potential toxicity of heavy metals in soil. Water-soluble Cd, exchangeable Cd and carbonate-bound Cd are generally classified as bioavailable components ($C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$). The available Cd ($C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$) content measured by the seven-step extraction method for paddy and dry soil in the study area ranges from 0.08mg/kg to 3.95mg/kg and from 0.13mg/kg to 1.61mg/kg, with average values of 0.64mg/kg and 0.40mg/kg, respectively (Fig.3). The correlation coefficients between $C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$ and Cd-P in paddy soil and dry soil are 0.577 and 0.717 respectively (Table 3), which are lower than 0.01mol/L CaCl_2 extraction method and DGT technique. The migration factor (MF) is the relative proportion of the bioavailable components $C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$ of Cd in the soil. The MF of Cd in paddy soil and dry soil are as high as 59.9% and 51.8%, respectively, which indicate that Cd is easy to migrate and enrich in the soil-crop system.

(4) Results of soil solution method. Soil solution (C_{soln}) is the main place of substance exchange between plants and soil, so it can indicate the bioavailability of heavy metals in soil. The available Cd (C_{soln}) content measured by soil solution method for paddy and dry soil in the study area ranges from 0.03 $\mu\text{g/L}$ to 2.18 $\mu\text{g/L}$ and from 0.15 $\mu\text{g/L}$ to 2.9 $\mu\text{g/L}$, with average values of 1.22 $\mu\text{g/L}$ and 1.99 $\mu\text{g/L}$, respectively (Fig.3). The correlation coefficient between C_{soln} and Cd-P in paddy soil is larger than C_{DGT} , C_{CaCl_2} and $C_{\text{F}_1+\text{F}_2+\text{F}_3}$. However, the correlation coefficient in dry soil is the smallest, so the effect of bioavailability evaluation is unstable (Table 3). This is mainly due to the fact that some inert Cd in soil solution cannot be absorbed and utilized by plants, and it is difficult to extract potential available Cd, which has great limitations.

(5) A comprehensive evaluation of four extraction methods. Comparing the characteristic and applicability of different methods, DGT technology, single extraction method, sequential extraction method and soil solution

method have different application scope and significance, and they all play an irreplaceable role in bioavailability evaluation of soil Cd. There is a significant positive correlation between soil available Cd determined by the four methods and crop Cd, the extraction techniques of soil available Cd can effectively reflect the content level of available Cd in soil. DGT technology can simulate the dynamic absorption process of Cd by plants which can more accurately reflect the bioavailability of Cd in soil. The single extraction method is relatively simple in operation and relatively low in cost, which is mainly used for quickly judging the bioavailability level of Cd in soil. 0.01mol/L CaCl₂ is recommended as an extractant for available Cd in soil. The sequential extraction can be used to obtain the speciation characteristics of soil Cd, which focuses on the analysis of available Cd and potentially available Cd in soil. Soil solution can not only reflect the bioavailability of heavy metals, but is also a key parameter for environmental models to predict and quantitatively assess the surface runoff and infiltration of heavy metals in soil.

KEY WORDS: high geological background; black rock series; diffusive gradients in thin-films (DGT) technique; chemical extraction; cadmium; bioavailability

参考文献

- [1] 杨杰,董静,宋洲,等.鄂西铜铅锌尾矿库周边农田土壤-水稻重金属污染状况及风险评价[J].岩矿测试,2022,41(5):867-879.
Yang J, Dong J, Song Z, et al. Heavy metal pollution characteristics and risk assessment of soil and rice in farmland around the copper-lead-zinc tailing, western Hubei Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 867-879.
- [2] 马生明,朱立新,汤丽玲,等.城镇周边和江河沿岸土壤中Hg和Cd存在形式解析与生态风险评估[J].岩矿测试,2020,39(2):225-234.
Ma S M, Zhu L X, Tang L L, et al. The occurrences of Hg and Cd in soils around cities and rivers and their ecological risk assessment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 225-234.
- [3] 唐豆豆,袁旭音,汪宜敏,等.地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测[J].农业环境科学学报,2018,37(1):18-26.
Tang D D, Yuan X Y, Wang Y M. Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(1): 18-26.
- [4] 马宏宏,彭敏,刘飞,等.广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J].环境科学,2020,41(1):449-459.
Ma H H, Peng M, Liu F, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristics of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 449-459.
- [5] 赵万伏,宋垠先,管冬兴,等.典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J].农业环境科学学报,2018,37(7):1332-1341.
Zhao W F, Song Y X, Guan D X, et al. Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7): 1332-1341.
- [6] 成晓梦,吴超,孙彬彬,等.浙江中部典型黑色岩系分布区土壤-作物富硒特征与重金属风险评价[J].现代地质,2021,35(2):1-9.
Cheng X M, Wu C, Sun B B, et al. Selenium-rich characteristics and risk assessment of heavy metals in soil and crop in a typical black shale area of the central part of Zhejiang Province, China[J]. Geoscience, 2021, 35(2): 1-9.
- [7] 程志中,谢学锦,冯济舟,等.中国南方地区地球化学图集[M].北京:地质出版社,2015:47.
Cheng Z Z, Xie X J, Feng J Z, et al. Geochemical atlas of Southern China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2015: 47.
- [8] 宋明义.浙西地区下寒武统黑色岩系中硒与重金属的表生地球化学及环境效应[D].合肥:合肥工业大学,2009:23-24.
Song M Y. Epigenetic geochemistry and environmental effects of selenium and heavy metals in the lower Cambrian black rock series in Western Zhejiang[D]. Hefei: Hefei Polytechnic University, 2009: 23-24.
- [9] 李财,任明漪,石丹,等.薄膜扩散梯度(DGT)——技术进展及展望[J].农业环境科学学报,2018,37(3):2613-2628.
Li C, Ren M Y, Shi D, et al. Diffusive gradient in thin films (DGT): Technological progress and prospects[J].

- Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(3): 2613–2628.
- [10] 魏天娇, 管冬兴, 方文, 等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 III: 植物有效性评价的理论基础与应用潜力[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 841–849.
- Wei T J, Guan D X, Fang W, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin-films (DGT) in the environment III: Theoretical basis and application potential in phytoavailability assessment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(5): 841–849.
- [11] Williams P N, Zhang H, Davison W, et al. Organic matter-solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45: 6080–6087.
- [12] 陈莹, 刘汉焱, 刘娜, 等. 农地土壤重金属Pb和Cd有效性测定方法的筛选与评价[J]. 环境科学, 2021, 42(7): 3494–3506.
- Chen Y, Liu H Y, Liu N, et al. Screening and evaluation of methods for determining available lead (Pb) and cadmium (Cd) in farmland soil[J]. Environmental Science, 2021, 42(7): 3494–3506.
- [13] 高慧, 宋静, 吕明超, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 1992–1999.
- Gao H, Song J, Lyu M C, et al. Evaluation of cadmium phytoavailability in soils from a zinc smelting area in Hezhang County, Guizhou Province, using diffusive gradients in thin films and conventional chemical extractions[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(10): 1992–1999.
- [14] 宋宁宁, 王芳丽, 沈跃, 等. 梯度薄膜扩散技术(DGT)与传统化学方法评估黑麦草吸收Cd的对比[J]. 环境化学, 2012, 31(12): 1960–1967.
- Song N N, Wang F L, Shen Y, et al. Comparison of the method of diffusive gradients in thin films with traditional chemical extraction techniques for evaluating cadmium bioavailability in ryegrass[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(12): 1960–1967.
- [15] 吴超, 孙彬彬, 陈海杰, 等. 应用梯度扩散薄膜技术评价天然富硒土壤中硒的生物有效性[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 66–79.
- Wu C, Sun B B, Chen H J, et al. Assessment of selenium bioavailability in natural selenium-rich soil based on diffusive gradients in thin films[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 66–79.
- [16] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01M calcium chloride as extraction reagent[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31(9/10): 1299–1396.
- [17] 董岩翔, 郑文, 周建华, 等. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 130–131.
- Dong Y X, Deng W, Zhou J H, et al. Soil geochemical background values in Zhejiang Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 130–131.
- [18] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 2020: 2620–2621.
- Hou Q Y, Yang Z F, Yu T, et al. Soil geochemical parameters in China (Part II)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020: 2620–2621.
- [19] 王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, 43(5): 1469–1480.
- Wang X Q, Zhou J, Xu S F, et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. Geology in China, 2016, 43(5): 1469–1480.
- [20] Lund L J, Betty E E, Page A L, et al. Occurrence of naturally high cadmium levels in soils and its accumulation by vegetation[J]. Journal of Environmental Quality, 1981, 10(4): 551–556.
- [21] Park M, Chon H T, Marton L. Mobility and accumulation of selenium and its relationship with other heavy metals in the system rocks/soils-crops in areas covered by black shale in Korea[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2010, 107(2): 161–168.
- [22] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2877–2884.
- Liu Y Z, Xiao T F, Xiong Y, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with high geochemical background of cadmium, Southwestern China[J]. Environmental Science, 2019, 40(6): 2877–2884.
- [23] Han T, Fan S F, Zhu X Q, et al. Submarine hydrothermal contribution for extreme element accumulation during the early Cambrian, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 297–308.
- [24] Alamgir M. The effects of soil properties to the extent of soil contamination with metals[A]//Hasegawa H, Rahman I M M, Rahman M A. Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils[M]. Tokyo: Springer, 2016: 1–19.
- [25] 宋波, 肖乃川, 马丽钧, 等. 基于DGT技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 463–471.

- Song B, Xiao N C, Ma L J, et al. Main control factors of cadmium content in rice in carbonate rock region of Guangxi based on DGT technique[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 463–471.
- [26] Chen H Y, Yuan X Y, Li T Y, et al. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil-crop systems of the industrialization region, China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 126(2): 193–201.
- [27] 倪卫东, 朱凤楦, 冯先翠, 等. 东莞Cd轻度污染土壤种植水稻安全风险评估[J]. *安徽农业科学*, 2022, 50(10): 41–45.
- Ni W D, Zhu F R, Feng X C, et al. Safety risk assessment of rice planting on Cd slightly polluted soil in Dongguan[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2022, 50(10): 41–45.
- [28] 白宇明, 李永利, 周文辉, 等. 典型工业城市土壤重金属元素形态特征及生态风险评估[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 632–641.
- Bai Y M, Li Y L, Zhou W H, et al. Speciation characteristics and ecological risk assessment of heavy metal elements in soils of typical industrial city[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 632–641.
- [29] 陈静, 孙琴, 姚羽, 等. DGT和传统化学法比较研究复合污染土壤中Cd的生物有效性[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(10): 1172–1179.
- Chen J, Sun Q, Yao Y, et al. Comparison of DGT technique with traditional method for evaluating cadmium bioavailability in soils with combined pollution[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(10): 1172–1179.
- [30] 姚羽, 孙琴, 丁士明, 等. 基于薄膜扩散梯度技术的复合污染土壤镉的生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1279–1298.
- Yao Y, Sun Q, Ding S M, et al. Diffusive gradients in thin films (DGT) technique for evaluation of cadmium bioavailability in heavy metal Co-polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1279–1298.
- [31] 刘小莲, 杜平, 陈娟, 等. 基于梯度扩散薄膜技术评估稻田土壤中镉的生物有效性[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(12): 2429–2437.
- Liu X L, Du P, Chen J, et al. Evaluation of cadmium bioavailability via diffusive gradients in thin film technology for agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12): 2429–2437.
- [32] Davison W, Zhang H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)-back to basics[J]. *Environment Chemistry*, 2012, 9(1): 1–13.
- [33] Tian Y, Wang X, Luo J, et al. Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field cultivated rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(20): 7649–7654.
- [34] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M, et al. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 14(5): 121–130.
- [35] 周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. *岩矿测试*, 2020, 31(3): 319–336.
- Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 31(3): 319–336.
- [36] 熊英, 王亚平, 韩张雄, 等. 全国土壤污染状况详查重金属元素可提取态提取试剂的选择[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 384–393.
- Xiong Y, Wang Y P, Han Z X, et al. Screening of extractable reagents for heavy metal elements in the detailed survey of soil pollution in China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 384–393.
- [37] 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.
- [38] 戴高乐, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 洞庭湖平原土壤铅活性影响因素研究[J]. *现代地质*, 2019, 33(4): 783–793.
- Dai G L, Hou Q Y, Yang Z F, et al. Factors affecting mobility of lead in the soils of the Dongting Lake Plain, China[J]. *Geoscience*, 2019, 33(4): 783–793.
- [39] 夏伟, 吴冬妹, 袁知洋. 土壤-农作物系统中重金属元素迁移转化规律研究——以湖北宣恩县为例[J]. *资源环境与工程*, 2018, 32(4): 563–568.
- Xia W, Wu D M, Yuan Z Y. Study on the migration and transformation law of heavy metals in soil-crop system[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2018, 32(4): 563–568.
- [40] 邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 等. 典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险[J]. *环境科学*, 2023, 44(4): 2234–2242.
- Deng S, Duan J H, Ning M H, et al. Accumulation and pollution risks of heavy metals in soils and agricultural products from a typical black shale region with high geological background[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(4): 2234–2242.
- [41] 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 等. 广西典型岩溶区农田土壤-作物系统Cd迁移富集影响因素[J]. *环境科学*, 2021,

- 42(3): 1514–1522.
- Ma H H, Peng M, Guo F, et al. Factors affecting the translocation and accumulation of cadmium in a soil-crop system in a typical karst area of Guangxi Province, China[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(3): 1514–1522.
- [42] Luo J, Zhang H, Santner J, et al. Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic(V), selenium(VI), vanadium(V), and antimony(V)[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(21): 8903–8909.
- [43] Frohne T, Rinklebe J. Biogeochemical fractions of mercury in soil profiles of two different floodplain ecosystems in Germany[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2013, 224(6): 1591.
- [44] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. *生态学报*, 2002, 22(5): 770–776.
- Yu G F, Jiang X, Sun L, et al. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5): 770–776.