

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.060

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2024.52.060

石林县地质高背景区基于辣椒安全生产的 土壤Cd风险阈值探究

李敏敏^{1,2}, 魏 恒^{1,2}, 于 泓^{1,2}, 杨涛明^{1,2}, 眭 蒙^{1,2}, 和丽萍^{1,2,*}

(1.云南省生态环境科学研究院,昆明 650034; 2.云南省重金属污染控制工程技术研究中心,昆明 650034)

摘 要: 为研究地质高背景区土壤—辣椒Cd含量特征,探索地质高背景区辣椒安全种植的土壤阈值,为高背景区土壤差异化管理及农用地安全利用提供参考。在云南省石林县协同采集、检测了89组土壤—辣椒样品,并选取41个土壤分析3种浸提剂(0.1 mol/L盐酸、DTPA、0.01 mol/L氯化钙溶液)提取的有效态Cd含量,讨论了辣椒Cd与土壤理化性质的相关性,运用排序分布法推导了不同pH条件下保障辣椒安全生产的土壤Cd阈值。研究区地质高背景值区土壤普遍偏酸(pH值范围为4.25~8.33,均值6.16),土壤总Cd超标率为87.6%,辣椒Cd超标率68.5%;盐酸、DTPA和CaCl₂三种提取剂对土壤总Cd的提取率分别为49%、24%和6%;辣椒Cd与土壤总Cd($r=0.571$; $P<0.01$)、HCl-Cd($r=0.654$; $P<0.01$)、DTPA-Cd($r=0.604$; $P<0.01$)、CaCl₂-Cd($r=0.735$; $P<0.01$)含量都呈极显著相关;不同pH地质高背景区域,土壤总Cd阈值分别为0.08 mg/kg (pH≤5.5)、0.17 mg/kg (5.5<pH≤6.5)、0.47 mg/kg (6.5<pH≤7.5),土壤CaCl₂-Cd阈值为0.006 mg/kg。石林县地质高背景值区土壤Cd含量超标严重,虽然有效态Cd比例略低,但富集性强的辣椒仍有一定的超标风险。

关键词: 地质高背景; 镉; 辣椒; 土壤阈值

中图分类号: S641.3; X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)04-0537-09

近年来,土壤重金属地质高背景研究受到广泛关注。我国地质高背景区主要分布于西南地区^[1]、东部地区、长江流域与珠江流域等地,与碳酸盐岩^[2]、玄武岩^[3]和黑色页岩等的长期风化作用及迁移运输紧密相关^[4]。其中,西南地区土壤重金属背景值远高于全国背景值,且Cd元素超标面积最大^[5]。根据2015年《中国耕地地球化学调查报告》,我国西南岩溶区重金属超标80%以上由地质高背景与成土风化作用引起^[6]。王宇等^[7]、杨利玉等^[8]研究表明,云南喀斯特区域普遍存在Cd含量的高异常,其中又以滇东南岩溶区异常分布面积最广、异常幅值最高,且岩溶区土壤中的Cd元素可导致农作物中Cd含量超标。杨赵等^[9]研究结果表明滇东地质高背景区农用地土壤Cd含量普遍偏高,但作物富集系数均较低,仅有茄子和辣椒超过了GB 2762—2017限值。胡立志等^[10]研究表明,贵州喀斯特地区农用地土壤Cd含量普遍偏高,但辣椒的超标率相对较低。

碳酸盐岩发育的高背景土壤总体呈现出“总量高、有效性低”特征,环境风险相对较小^[4],我国现行土壤环

境质量标准对地质高背景区土壤的重金属生态风险及农作物安全生产指导作用有限。为了更合理规划土地利用方式,制定出有区分的背景值环境基准^[11]或在标准中增加土壤重金属有效态指标已成为标准修订的发展趋势^[12]。谢正苗等^[13]采用Cd富集系数推导我国蔬菜地Cd的健康基准值为0.3 mg/kg。王东哲等^[14]通过盆栽和大田实验推导了西南地质高背景区保护辣椒安全生产的土壤总Cd和HNO₃-Cd安全阈值,表明现行风险筛选值(GB 15618—2018)较保守。李洋等^[15]对滇东Cd高背景区各类蔬菜土壤Cd健康风险值划分结果显示,保护95%辣椒的土壤Cd含量为0.15 mg/kg,低于现行风险筛选值。胡立志等^[10]基于贵州喀斯特地质高背景区土壤研究结果表明高背景区酸性土、中性土和石灰性土Cd的风险阈值远高于现行风险筛选值。

我国是农业大国,辣椒种植面积居蔬菜作物的第二位,产量居世界第一^[16],是西南地区主要蔬菜之一,同时又是Cd高积累作物^[17]。目前,高背景值区土壤重金属Cd的生物有效性及高背景值区种植辣椒的安全性

收稿日期: 2024-07-12; 改回日期: 2024-09-19

基金项目: 科技人才与平台计划(院士专家工作站)(202205AF150010)。

第一作者简介: 李敏敏(1988—),女,硕士,工程师,主要研究方向为土壤环境调查与风险评价。email: 1206702887@qq.com。

*通信作者: 和丽萍(1974—),女,正高级工程师,主要从事土壤环境风险评估与修复管理研究。email: hlp.74@qq.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

尚不明晰,因此有必要进一步开展地质高背景区保护辣椒安全生产的土壤Cd阈值研究。本研究以石林县地质高背景区域土壤—辣椒田间协同采样检测结果为基础,分析了辣椒Cd含量与土壤理化性质的相关关系并建立回归模型,推导了不同pH条件下、基于辣椒安全生产的土壤总Cd阈值以及土壤有效态Cd阈值,为地质高背景区土壤差异化管理及安全利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

云南省土壤镉环境背景值为0.218 mg/kg,显著高于全国土壤背景值^[18],云南省内又以滇东碳酸盐岩发育区最高^[7,19],石灰岩发育的红壤镉含量算术均值高达1.208 mg/kg^[18]。石林县位于滇东喀斯特南部,高原起伏和缓,切割轻微,全县以喀斯特、山地、盆地为主要地貌类型,其中喀斯特土地面积占总面积的58.62%。区内从老至新出露的地层有前震旦系黑山头组(Pt_3hs)、下震旦统陆良组(Z_1l)、下震旦统南沱组(Z_1n)、下震旦统观音崖组(Z_2g)、震旦系灯影组($Z\in d$)、下寒武统筇竹寺组($\in_1q$)、下寒武统沧浪铺组($\in_1c$)、下寒武统龙王庙组($\in_1l$)、上志留统关底组(S_3g)、上志留统妙高组(S_3m)、中泥盆统曲靖组(D_2q)、泥盆系一打得组(Dy)、下石炭统万寿山组(C_1w)、石炭系梓门桥组(Cz)、石炭系黄龙组(Ch)、上石炭统马平组(C_2m)、中二叠统阳新组(P_2y)、二叠系峨眉山组玄武岩(Pe)、上二叠统宣威组

(P_3x)、中三叠统关岭组(T_2gl)、古近系路南组(E_l)、新近系小龙潭组(N_1x)和第四系全新统(Qh)。出露地层中,除了石林县西侧部分出露第三系、第四系和志留系以外,其余大部分区域广泛出露泥盆系、石炭系、二叠系浅海台地相碳酸盐岩,占60%以上^[20-21]。

石林县境内的成土母岩主要有碳酸盐岩、砂岩、页岩、泥岩和玄武岩等,在气候等因素条件下,形成的土壤类型共有5个土类、8个亚类、13个土属和48个土种,以红壤、紫色土和水稻土为主^[21],其中红壤分布最为广泛,占土地总面积的80.05%,广泛分布于除西部和坝区外的低中山丘陵山地,主要亚类为山原红壤;其次为紫色土,占土地总面积的11.7%,零星分布于水补衣、汪家河、普拉河产煤区以及石林县西部边界一线,主要亚类为酸性紫色土和石灰性紫色土;水稻土分布在坝区和丘陵山区、沟河谷地、山箐凹塘的水稻田,主要亚类为潴育型水稻土和淹育型水稻土。

1.2 样品采集与检测

根据石林县1:25万多目标区域地球化学调查的镉含量结果,板桥街道和大可乡按2 000 m×2 000 m的网格布点,其余区域按1 000 m×1 000 m网格布点,共布设614个点位,其中采集89组辣椒样品,样品均采自周边无工业企业且远离铁路和公路的耕地区,点位分布于石林县各乡镇,主要集中于圭山镇、长湖镇和石林街道,采样点位分布见图1。

对于89组土壤—辣椒样品,所有土壤样品均检测

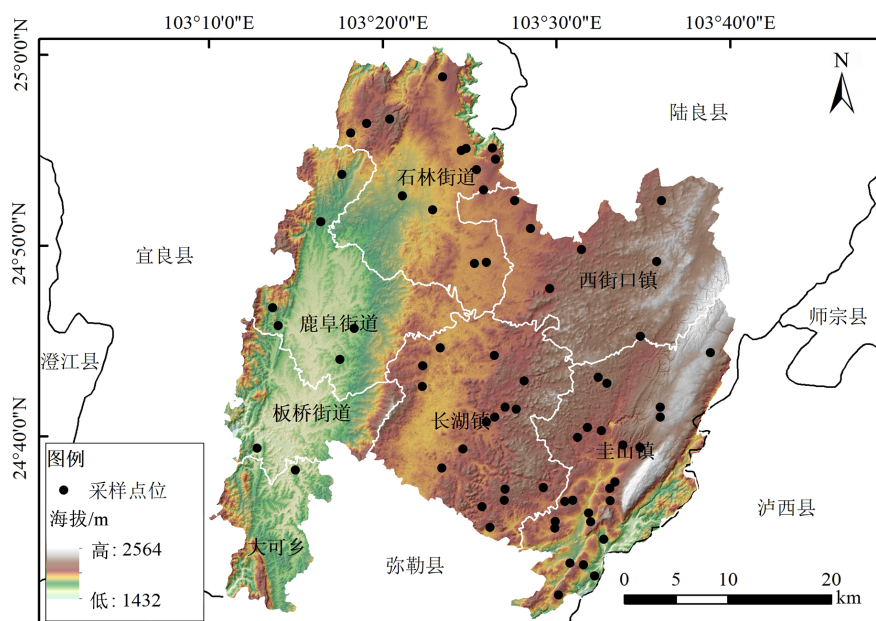


图1 研究区位置及地形

Fig.1 Location and topography of the study area

pH、有机质、粘粒和总Cd含量,并根据样品检测结果选择41组代表性土壤样品检测重金属Cd有效态含量,所有辣椒样品均检测总Cd含量。各指标的检测方法见表1。

1.3 数据统计分析

土壤阈值估算主要有3种方法,包括基于分布的方法、评估因子法和平衡分配法,其中,基于分布的方法充分利用了所有有效数据,是目前最理想的方法^[22]。基于分布的方法是通过绘制分布图或排序分布图选择特定的百分位点作为阈值,当毒性数据不能满足采用SSD法推导时,可采用排序分布法进行阈值推导。

本文通过辣椒及其对应的土壤中重金属Cd含量,计算辣椒Cd富集系数作为概率分布指标,建立辣椒—土壤对应的数学函数模型,如Log-logisitic、Weibull等,以《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中规定的辣椒Cd限值,推导保护辣椒安全生产的土壤Cd阈值^[15]。

表1 样品检测指标及方法

Table 1 Sample testing items and methods		
样品类型	检测指标	检测方法
土壤	pH	电位法(HJ 962—2018)
	有机质	硫酸—重铬酸钾容量法(NY/T 1121.6—2006)
	总镉	盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸消解法(GB/T 17141—1997)
	盐酸浸提态	0.1 mol/L盐酸浸提,原子吸收分光光度法检测(LY/T 1260—1999)
	DTPA浸提态	DTPA浸提,原子吸收分光光度法检测(LY/T 1260—1999)
	CaCl ₂ 浸提态	0.01 mol/L CaCl ₂ 溶液浸提,电感耦合等离子体质谱法检测
辣椒	镉	食品安全国家标准 食品中镉的测定(GB 5009.15—2014)

辣椒Cd富集系数(BCF)为辣椒Cd含量与土壤Cd含量的比值,计算公式如下:

$$BCF = \frac{C_F}{C_S} \times 100\%$$
 (1)

式中, C_F 为辣椒重金属Cd含量,mg/kg; C_S 为土壤重金属Cd含量,mg/kg。再对BCF取倒数,并按照从小到大的顺序进行排序,得到数据序列,按下式计算1/BCF在序列中的百分位数:

$$j = \frac{i}{n+1} \times 100\%$$
 (2)

式中, j 为数据序列中某一数据的百分位数; i 为数据序列中某一数据的顺序数; n 为数据总数。将某一数据的百分位数(j)分别与1/BCF作图,选择合适的分布函数进行拟合,分别选择5%和95%的位置,推导不超过5%的辣椒受到影响的土壤浓度以及只保证5%的辣椒不受影响的土壤浓度。

本文主要运用SPSS 19和OriginPro 2017进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤理化性质

研究区土壤理化性质及辣椒镉含量统计结果见表2。其中,土壤pH值在4.25~8.33之间,均值为6.16,pH≤6.5的土壤样品占比58%。土壤总Cd含量在0.16~5.42 mg/kg之间,均值为1.12 mg/kg。对比《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)土壤风险筛选值(pH≤7.5时,旱地土壤Cd筛选值为0.3 mg/kg;pH>7.5时,旱地土壤Cd筛选值为0.6 mg/kg),超标率为87.6%;辣椒Cd含量在0.017~0.320之间,对照《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2017),辣椒Cd含量限量指标为0.05 mg/kg,超标率68.5%。

以往研究结果显示,地质高背景农田土壤重金属普遍超标,但土壤有效态重金属含量较低,作物中富集

表2 土壤理化性质及辣椒镉含量统计情况

Table 2 Soil physicochemical properties and statistics of cadmium in chilli peppers							
统计指标	pH	有机质/(g/kg)	土壤总镉/(mg/kg)	辣椒镉/(mg/kg)	土壤有效态镉/(mg/kg)		
					HCl-Cd	DTPA-Cd	CaCl ₂ -Cd
数据量/个	89	89	89	89	41	41	41
范围	4.25~8.33	10.4~60.1	0.16~5.42	0.017~0.320	0.159~1.05	0.066~0.489	0.01~0.11
均值	6.16	36.11	1.12	0.09	0.37	0.17	0.04
标准差	1.17	9.03	1.05	0.06	0.19	0.09	0.03
变异系数	0.19	0.25	0.94	0.63	0.52	0.54	0.66

含量较少^[23-26]。本研究结果表明,石林县地质高背景农田中,土壤Cd超筛选值比例高于贵州喀斯特地质高背景区土壤Cd超筛选值比例^[10]、低于广西碳酸盐岩高背景区土壤Cd超标率^[27]和浙江黑色岩系地质高背景区土壤Cd超标率^[23]。

重金属有效态直接影响重金属的环境行为,决定了重金属的生物有效性^[28]。土壤重金属有效态有多种测定方法,其中单一浸提法操作简便且与植物吸收量有良好的相关性。目前较常用的土壤有效态镉提取剂包括酸类提取剂、络合剂和无机盐提取剂^[29-30],其中稀酸溶液适用于酸性土壤重金属有效性分析,络合剂适用于偏中性或石灰性土壤,无机盐溶液能较好地保持土壤原有pH值,适用范围较广^[29],其中CaCl₂对土壤镉的提取能力强于其他无机盐^[31],是一种适应性较为广泛的有效态镉提取剂,可作为不同性质土壤的有效镉提取剂^[32]。前人的研究表明0.01 mol/L CaCl₂溶液与土壤溶液相似,其提取的有效态Cd含量可以较好地表明土壤Cd的生物有效性,其有效态Cd提取量与空心菜、稻谷和青菜Cd含量的相关性都达到极显著水平^[33-37]。

本研究对比了盐酸、DTPA和CaCl₂浸提态Cd含量情况。结果显示,不同提取态Cd含量由高到低依次为,HCl-Cd>DTPA-Cd>CaCl₂-Cd,其中,HCl-Cd和DTPA-Cd含量都大于辣椒Cd含量,CaCl₂-Cd含量小于辣椒Cd含量,且与辣椒Cd含量最为接近,与前人研究结论^[37]一致。

进一步分析不同浸提液对土壤Cd的提取效率,盐酸溶液提取率最高、DTPA溶液次之,CaCl₂溶液提取效率最低,且各浸提液的提取效率差别较大,其中盐酸溶液平均提取率达48.1%、DTPA溶液平均提取率23.6%、CaCl₂溶液平均提取率仅为6.4%,各有效态占比远低于湖南省人为污染区稻田土壤^[32],CaCl₂-Cd占比略低于昭通玄武岩区高背景区土壤CaCl₂-Cd占比^[38]、略高于广西碳酸盐岩地质高背景区土壤CaCl₂-Cd占比^[39]。

2.2 辣椒Cd与土壤理化性质相关分析

利用SPSS软件,分析辣椒Cd含量与土壤总Cd及不同提取态Cd含量的相关性,结果见表3。

根据相关分析结果,并考虑因子的独立性,分别建立辣椒Cd含量与土壤Cd含量的回归模型。回归方程及

表3 土壤-辣椒样品中Cd含量相关性分析
Table 3 Correlation analysis of Cd content in soil-pepper samples

样品	指标	辣椒	土壤						
		Cd	pH	总Cd	DTPA-Cd	CaCl ₂ -Cd	HCl-Cd	有机质	粘粒含量
辣椒	Cd	1	-0.416**	0.571**	0.604**	0.735**	0.654**	0.438**	-0.124
	pH	-0.416**	1	-0.013	-0.081	-0.369*	-0.051	-0.083	-0.072
	总Cd	0.571**	-0.013	1	0.837**	0.588**	0.879**	0.616**	-0.108
	DTPA-Cd	0.604**	-0.081	0.837**	1	0.710**	0.958**	0.474**	-0.102
土壤	CaCl ₂ -Cd	0.735**	-0.369*	0.588**	0.710**	1	0.740**	0.423**	-0.039
	HCl-Cd	0.654**	-0.051	0.879**	0.958**	0.740**	1	0.586**	-0.094
	有机质	0.438**	-0.083	0.616**	0.474**	0.423**	0.586**	1	-0.028
	粘粒含量	-0.124	-0.072	-0.108	-0.102	-0.039	-0.094	-0.028	1

注:**表示在0.01水平上(两侧)显著相关;*表示在0.05水平上(两侧)显著相关。

表4 回归模型参数
Table 4 Parameters of the regression models

土壤—作物系统	数据量/个	回归方程	R ²	显著水平
辣椒Cd—土壤总Cd、土壤pH	41	y=0.045x ₁ -0.018x ₂ +0.161	0.454	<0.000 1
辣椒Cd—土壤DTPA-Cd、土壤pH	41	y=0.280x ₁ -0.015x ₂ +0.128	0.585	<0.000 1
辣椒Cd—土壤CaCl ₂ -Cd	41	y=1.105x ₁ +0.053	0.537	<0.000 1
辣椒Cd—土壤HCl-Cd、土壤pH	41	y=0.129x ₁ -0.016x ₂ +0.136	0.553	<0.000 1

注:y为辣椒Cd含量,mg/kg;x₁为土壤总Cd(DTPA-Cd、CaCl₂-Cd、HCl-Cd)含量,mg/kg;x₂为土壤pH。

各因子的回归系数都能通过显著性检验,不同系统回归模型参数见表4。根据回归模型可知,土壤Cd含量与土壤pH是影响辣椒Cd含量的最主要因子,其中 CaCl_2 提取态Cd与辣椒Cd的回归模型与pH无关,是与辣椒Cd含量相关的单一因子,与许根焰等^[40]对贵州省白菜与土壤镉的相关研究结论一致。根据判定系数,各模型的拟合优度较为接近,其中土壤DTPA提取态Cd与辣椒镉含量的拟合度最好,为0.585。

回归模型预测结果与实际监测结果对比情况见图2所示,预测值/监测值在斜率为1的直线上下浮动。

2.3 基于辣椒食用安全的土壤Cd阈值

2.3.1 土壤总Cd阈值

根据前文分析结果,辣椒Cd含量与土壤pH关系密切,因此分别统计不同pH范围内土壤Cd含量与辣椒总Cd含量特征,统计结果见表5所示。

不同pH条件下,辣椒Cd富集系数分布结果见图3所示。根据不同pH土壤中辣椒Cd富集系数分布图可知,辣椒Cd富集系数在不同pH条件下有所不同,其中土

壤pH越小,辣椒Cd富集系数越大,表明辣椒在酸性土壤中超标概率较大,结果与前述不同酸碱度土壤中的有效态Cd含量分布特征一致,说明土壤有效态Cd含量是影响辣椒Cd含量的重要因素。对比前人研究结果,石林县不同区域辣椒富集系数均值(0.124)远低于人为添加盆栽试验中辣椒Cd富集系数^[41],高于贵州喀斯特地质高背景区辣椒Cd富集系数^[10],与滇东高背景区辣椒Cd富集系数相近^[15]。

以1/BCF作为概率分布指标,运用排序法建立辣椒Cd富集系数分布曲线,结果如图4所示。

根据图4分布曲线,当累计分布概率取0.05时,即保护95%辣椒安全种植时,不同pH条件下,土壤总Cd阈值依次为0.08、0.17、0.47、0.18 mg/kg。该计算结果与李洋等^[15]在滇东高背景区研究的保护95%辣椒的土壤Cd风险值(0.15 mg/kg)较为接近。土壤总Cd阈值计算结果见表6所示,可以看出,在pH小于7.5的土壤中,阈值随pH升高而提高,说明土壤越酸Cd的生物有效性越高,其规律符合土壤Cd的生物有效性特征;对比GB 15618—

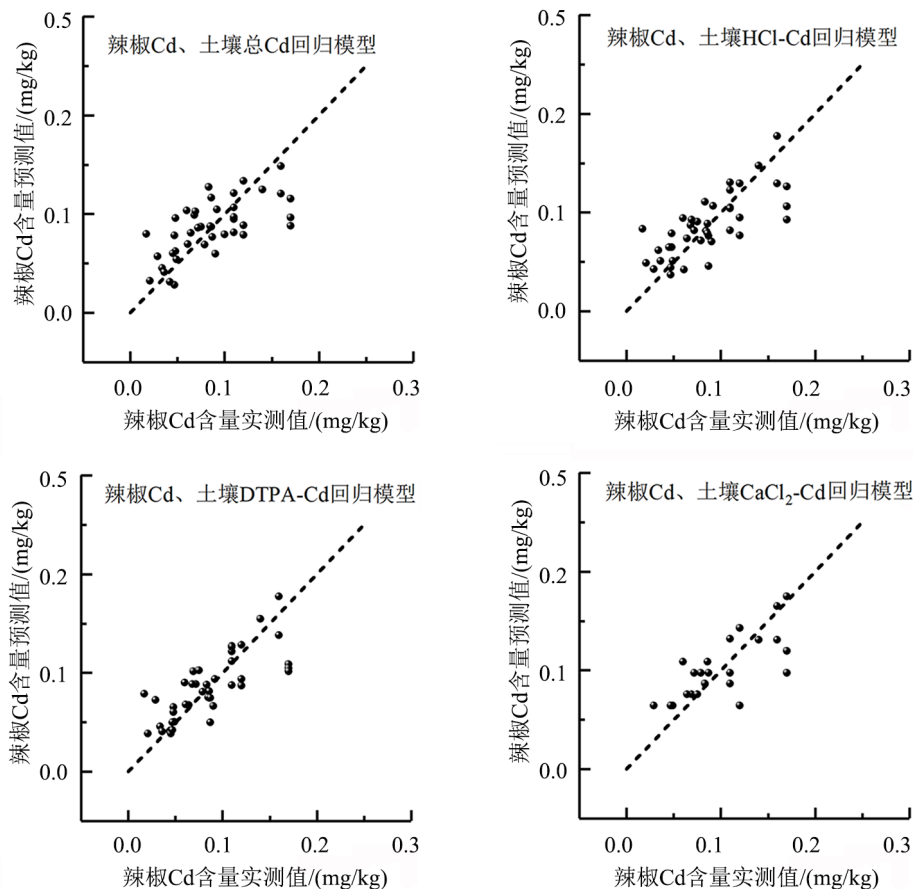


图2 回归模型预测值与实测值对比图

Fig.2 Plot of regression model predicted values vs. measured values

表5 土壤和辣椒镉含量特征

Table 5 Statistics of cadmium in soil and chilli peppers

pH范围	数据量/个	土壤总Cd含量				辣椒Cd含量			
		均值	最小值	最大值	超标率	均值	最小值	最大值	超标率
		mg/kg			%	mg/kg			%
pH≤5.5	31	0.77	0.16	3.78	90.32	0.114	0.017	0.320	90.32
5.5<pH≤6.5	21	0.81	0.24	1.78	95.24	0.092	0.017	0.170	80.95
6.5<pH≤7.5	20	1.91	0.46	5.42	100	0.087	0.019	0.318	50.00
pH>7.5	17	1.20	0.21	4.14	58.8	0.062	0.021	0.170	35.29
4.25<pH≤8.33	89	1.12	0.16	5.42	87.64	0.093	0.017	0.320	68.54

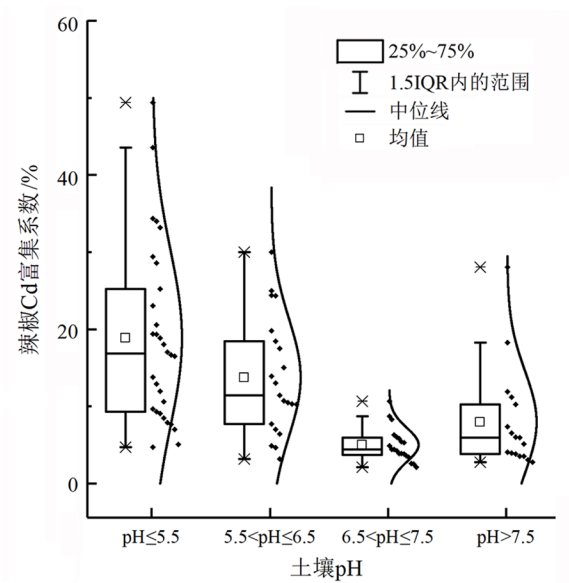


图3 辣椒镉富集系数分布

Fig.3 Distribution of cadmium enrichment factor of chilli peppers

2018规定的土壤筛选值,当土壤为中性时,即土壤pH介于6.5~7.5时,保护95%辣椒安全种植对应的土壤阈值为0.47 mg/kg,大于现行风险筛选值;当土壤为酸性,保护95%辣椒安全种植对应的土壤阈值小于筛选值,说明GB 15618—2018不完全适用于高背景值区辣椒种植的土壤环境质量评价,需要根据调查结果制定针对保障本地辣椒安全生产的土壤阈值。

当土壤pH>7.5时,土壤Cd含量阈值有所降低,其原因可能与研究区地质高背景区域分布有关。地质高背景主要分布于碳酸盐岩区域^[19],该区域普遍为pH酸性—中性的红壤,而pH>7.5的土壤多分布于石林县西侧非碳酸盐岩区(第三系、志留系等),主要为河、湖相的紫红色泥岩,相较于地质高背景区域,虽然其土壤总Cd含量低于高背景值区域,但重金属生物有效性偏高,辣

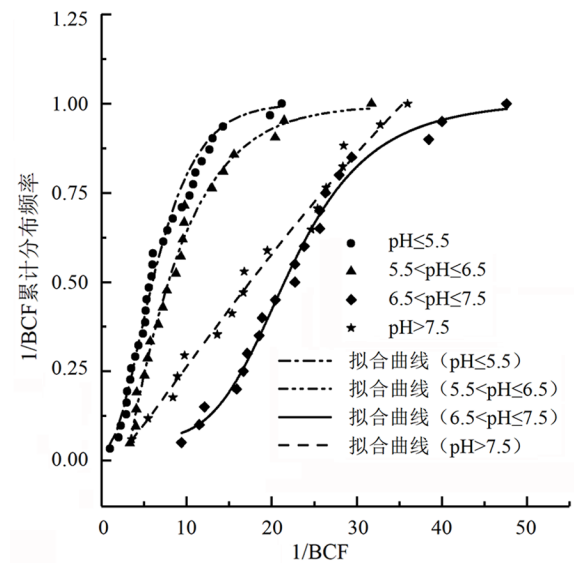


图4 辣椒Cd富集系数概率分布曲线

Fig.4 Probability distribution curve of Cd enrichment coefficient in peppers

椒对Cd的富集系数相对提高,所以土壤Cd阈值有所降低。

2.3.2 土壤有效态Cd阈值

以重金属总量作为土壤环境质量标准难以反映重金属对植物的效应^[42],为了量化土壤重金属生态毒性,将“有效态”纳入重金属污染土壤管理体系中^[43],对制定土壤环境质量标准具有重要意义^[44]。国际上很多国家已经在使用重金属有效态对其生态毒性进行评价,在标准中增加有效态指标已成为标准修订的发展趋势^[44],建议在我国土壤环境质量标准修订中探索采用重金属的有效态指标,特别是一些高背景地区的土壤,更是如此^[45]。

根据前文计算结果,不同pH条件下,土壤总Cd阈值差异较大,不利于不同背景条件土壤的环境质量评价

表6 土壤总Cd阈值

Table 6 Environmental criterion for total cadmium in soil

区域	土壤pH	95%辣椒安全种植	5%辣椒安全种植	GB 15618—2018	
				筛选值(水田/其他)	管制值
				mg/kg	
高背景	pH≤5.5	0.08	0.86	0.3/0.3	1.5
	5.5<pH≤6.5	0.17	1.11	0.4/0.3	2.0
	6.5<pH≤7.5	0.47	1.97	0.6/0.3	3.0
非高背景	pH>7.5	0.18	1.67	0.8/0.6	4.0

及土壤环境风险管控。由于重金属有效态是土壤重金属环境风险的主要来源,且前文相关分析结果表明,土壤CaCl₂-Cd与辣椒Cd含量的相关性(0.735**)高于DTPA-Cd(0.604**)和HCl-Cd(0.654**),且与土壤pH不相关,是能够反映辣椒Cd含量的单一因子,因此考虑推导土壤CaCl₂-Cd阈值用以评价土壤环境质量。

以辣椒Cd含量与土壤CaCl₂-Cd含量的比值作为概率分布指标,运用排序法建立该比值的分布曲线,结果如图5所示。根据图5,保护95%辣椒安全种植对应的土壤CaCl₂-Cd阈值为0.006 mg/kg, 保护5%辣椒安全种植对应的土壤CaCl₂-Cd阈值为0.081 mg/kg。计算结果与刘宏鸽等^[46]计算的天津宁河示范基地水稻安全生产的CaCl₂-Cd临界值基本一致(0.0057~0.006 mg/kg), 远低于陈娟等^[47]计算的江西上饶污染农田水稻安全生产的

有效态Cd阈值以及王旭莲等^[48]计算的贵州喀斯特地区马铃薯安全生产的阈值,说明土壤重金属有效态基准计算,要根据土壤理化性质、作物类型等差异进行细化和约束^[12]。

综上,碳酸盐岩地质高背景区土壤重金属Cd有很高的超GB 15618—2018规定筛选值的风险,虽然土壤有效态Cd占比低于人为污染区,但由于辣椒对Cd的富集性较强,依然存在较高超标风险,尤其是在酸性(pH≤6.5)土壤中,保护辣椒安全生产的土壤Cd阈值甚至低于GB 15618—2018规定的筛选值。在今后的相关工作中,建议重点研究地质高背景区土壤酸化预防及治理技术。另一方面,由于目前很少存在未受人类活动影响的纯高背景区域,且阈值推导需要大量的数据支撑,考虑土壤有效态阈值更便于不同背景条件下土壤环境质量管理,可进一步在农用地土壤有效态Cd阈值方面开展更多研究,将有效态Cd纳入农田土壤环境质量标准体系。

3 结论

1)研究区土壤总Cd超GB 15618—2018筛选值的比例为87.6%,辣椒Cd超标率68.5%,超标风险较高,一方面建议将土壤严重超标区域列为辣椒禁产区,另一方面建议少食新鲜辣椒,将辣椒脱水形成辣椒产品作为调味料食用,或通过调节土壤pH至中性、筛选低积累品种、替代种植等方式进行农用地安全利用。

2)对于地质高背景值区土壤有效态Cd的提取,不同浸提方法的提取效率有较大差异,提取率从高到低依次为盐酸浸提、DTPA浸提和CaCl₂浸提,平均提取率分别为49%、24%和6%;辣椒Cd含量与土壤总Cd、HCl-Cd、DTPA-Cd、CaCl₂-Cd含量都在0.01水平上显著相关,其中,CaCl₂-Cd能够相对更好地反映土壤Cd对辣椒的生物

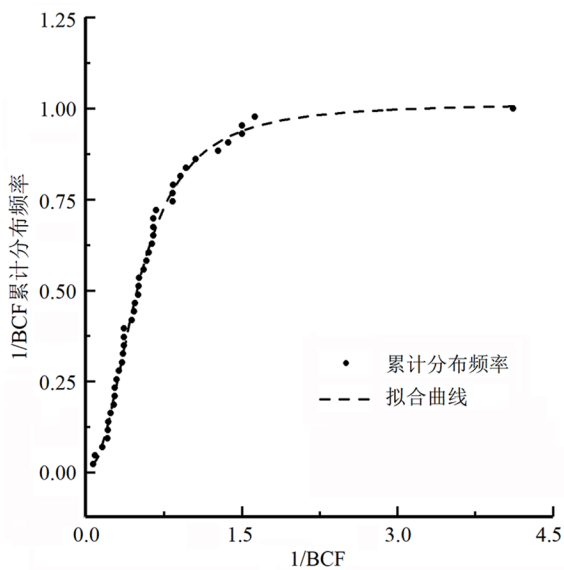


图5 辣椒Cd含量与土壤CaCl₂-Cd含量的比值分布曲线

Fig. 5 Distribution curve of the ratio of cadmium content in pepper to cadmium content in the soil extracted by calcium chloride

有效性,且 CaCl_2 -Cd含量本身已经反映了土壤pH特征,是与辣椒Cd含量相关性最好的单一因子,可考虑用于快速筛选和预测辣椒Cd含量。

3)基于辣椒Cd富集系数分布曲线,在土壤 $\text{pH} \leq 5.5$ 、

$5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ 和 $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 的地质高背景区域,保护95%辣椒安全种植的土壤总Cd阈值分别为0.08、0.17、0.47 mg/kg,土壤 CaCl_2 -Cd阈值为0.006 mg/kg,可用于当地土壤精细化管理、指导当地农用地安全利用。

参 考 文 献

- [1] 谢学锦,程志中,张立生,等.中国西南地区76种元素地球化学图集[M].北京:地质出版社,2008.
- [2] 肖高强,陈杰,白兵,等.云南典型地质高背景区土壤重金属含量特征及污染风险评价[J].地质与勘探,2021,57(5): 1077–1086.
- [3] 成杭新,彭敏,赵传冬,等.表生地球化学动力学与中国西南土壤中化学元素分布模式的驱动机制[J].地学前缘,2019,26(6): 159–191.
- [4] 胡鹏杰,詹娟,刘娟,等.土壤重金属地质高背景成因、风险与管控研究进展[J].土壤学报,2023,60(5): 1363–1377.
- [5] 骆永明,滕应.我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J].中国科学院院刊,2018,33(2): 145–152.
- [6] 中国地质调查局.中国耕地地球化学调查报告[R].2015.
- [7] 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.
- [8] 杨利玉,吴攀,徐梦琪,等.基于土壤标准适宜性评价与环境基准的黔西北高Cd农用地精准管理新思路[J].环境工程学报,2022,16(12): 4049–4057.
- [9] 杨超,和丽萍,姚红胜,等.滇东土壤重金属高背景区不同农田利用方式对作物镉含量的影响[J].西南农业学报,2022,35(10): 2428–2435.
- [10] 胡立志,刘鸿雁,刘青栋,等.贵州喀斯特地区辣椒镉的累积特性及土壤风险阈值研究[J].生态科学,2021,40(3): 193–200.
- [11] 郎笛,王宇琴,张芷梦,等.云南省农用地土壤生态环境基准与质量标准建立的思考及建议[J].生态毒理学报,2021,16(1): 74–86.
- [12] 高琳琳,鲍广灵,张宁,等.土壤重金属有效态纳入农田土壤环境质量标准探讨[J].安徽农学通报,2021,27(10): 105–109, 114.
- [13] 谢正苗,李静,陈建军,等.中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准的研究[J].生态毒理学报,2006,1(2): 172–179.
- [14] 王东哲,宋静,黄贝童,等.西南地质高背景区土壤镉释放动力学及辣椒安全阈值研究[J].农业环境科学学报,2024,43(11): 2506–2515.
- [15] 李洋,张乃明,魏复盛.滇东镉高背景区菜地土壤健康风险评价与基准[J].中国环境科学,2020,40(10): 4522–4530.
- [16] 林巧,辛竹琳,孔令博,等.我国辣椒产业发展现状及育种应对措施[J].中国农业大学学报,2023,28(5): 82–95.
- [17] 谈敏,高海军,陈相波,等.辣椒吸收富集镉研究进展[J].长江蔬菜,2020(8): 45–48.
- [18] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [19] 李丽辉,王宝禄.云南省土壤As、Cd元素地球化学特征[J].物探与化探,2008,32(5): 497–501.
- [20] 马海欧,王立发,郭松,等.滇东地区碳酸盐岩上覆风化层的元素地球化学特征及其成因讨论[J].高校地质学报,2018,24(2): 222–232.
- [21] 石林风景区管理局,政协石林县文史委,石林县文体局.石林志[M].昆明:云南民族出版社,2006.
- [22] 颜增光,谷庆宝,周娟,等.构建土壤生态筛选基准的技术关键及方法学概述[J].生态毒理学报,2008,3(5): 417–427.
- [23] 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.
- [24] 唐世琪,杨峥,马宏宏,等.岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究[J].农业环境科学学报,2020,39(6): 1221–1229.
- [25] 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.
- [26] 唐瑞玲,王惠艳,吕许朋,等.西南重金属高背景区农田系统土壤重金属生态风险评价[J].现代地质,2020,34(5): 917–927.
- [27] 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.
- [28] 赵小学,姚东平,成永霞,等.铅冶炼区土壤重金属总量和有效态含量的函数分析[J].中国环境监测,2017,33(1): 68–74.
- [29] 许莉莉.土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J].冶金与材料,2019,11(3): 32–33.
- [30] 陈飞霞,魏世强.土壤中有有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J].干旱环境监测,2006,20(3): 153–158.
- [31] 熊婕,朱奇宏,黄道友,等.南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J].农业现代化研究,2018,39(1): 170–177.
- [32] 杨洁,瞿攀,王金生,等.土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J].环境污染与防治,2017,39(2): 217–223.
- [33] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[J]. Science of the Total Environment, 1996, 178(1/2/3): 21–28.
- [34] Meers E, Samson R, Tack F M G, et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris* [J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, 60(3): 385–396.
- [35] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the Karst region, Southwestern China[J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113645.
- [36] 胡宁静,骆永明,宋静,等.土壤中植物有效态镉提取方法比较[J].生态与农村环境学报,2008,24(3): 64–68.
- [37] 肖振林,王果,黄瑞卿,等.酸性土壤中有有效态镉提取方法研究[J].农业环境科学学报,2008,27(2): 795–800.
- [38] 彭敏.西南典型地质高背景区土壤—作物系统金属迁移富集特征与控制因素[D].北京:中国地质大学(北京),2020.
- [39] 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.
- [40] 许根焰,宋静,高慧,等.贵州省白菜种植土壤镉风险管控标准研究[J].农业环境科学学报,2019,38(7): 1490–1497.
- [41] 邢丹,张爱民,王永平,等.贵州典型土壤-辣椒系统中镉的迁移富集特征[J].西南农业学报,2016,29(2): 332–336.

- [42] 何忠俊, 梁社往, 洪常青, 等. 土壤环境质量标准研究现状及展望[J]. 云南农业大学学报, 2004, 19(6): 700–704.
- [43] 万亚男. 我国土壤中锌的生态阈值研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- [44] 利锋, 张学先, 戴睿志. 重金属有效态与土壤环境质量标准制订[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 7–10.
- [45] 章海波, 骆永明, 李远, 等. 中国土壤环境质量标准中重金属指标的筛选研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(3): 429–438.
- [46] 刘宏鸽, 宋静, 潘云雨, 等. 基于稻米食品卫生标准的天津潮土Cd临界值研究[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(2): 220–224.
- [47] 陈娟, 袁贝, 任杰, 等. 农用地土壤Cd有效态含量的安全阈值研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(12): 2792–2800.
- [48] 王旭莲, 刘鸿雁, 周显勇, 等. 地质高背景区马铃薯安全生产的土壤Cd风险阈值[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 355–363.

Exploration of the Soil Cadmium Thresholds for Safe Pepper Production in the High Geochemical Background Area of Shilin County

LI Minmin^{1,2}, WEI Heng^{1,2}, YU Hong^{1,2}, YANG Taoming^{1,2}, SUI Meng^{1,2}, HE Liping^{1,2,*}

(1. Yunnan Research Academy of Eco-environmental Sciences, Kunming 650034, China;

2. Yunnan National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Kunming 650034, China)

Abstract: This study aims to investigate the characteristics of Cd content in soil-pepper systems in geological high-background areas and to explore the soil threshold for safe pepper cultivation in such regions. The findings will provide references for differentiated soil management and safe utilization of agricultural land in high-background areas. A total of 89 soil-pepper samples were collected from Shilin County, Yunnan Province. The available Cd content extracted using three extractants (0.1 mol/L hydrochloric acid, DTPA, and 0.01 mol/L calcium chloride solution) was analyzed. The correlation between Cd content in peppers and soil physicochemical properties was discussed, and the soil Cd thresholds for ensuring safe pepper production under different pH conditions were derived using the ordinal distribution method. The soil in the geological high-background area is generally acidic (pH range: 4.25–8.33, mean: 6.16). The exceedance rate of total soil Cd is 87.6%, while the exceedance rate of pepper Cd is 68.5%. The extraction rates of total soil Cd by hydrochloric acid, DTPA, and CaCl₂ were 49%, 24%, and 6%, respectively. Significant correlations were found between pepper Cd content and total soil Cd ($r=0.571$; $P<0.01$), HCl-Cd ($r=0.654$; $P<0.01$), DTPA-Cd ($r=0.604$; $P<0.01$), and CaCl₂-Cd ($r=0.735$; $P<0.01$). The soil total Cd thresholds for different pH ranges in high-background areas were determined to be 0.08 mg/kg (pH $\leq$ 5.5), 0.17 mg/kg (5.5<pH $\leq$ 6.5), and 0.47 mg/kg (6.5<pH $\leq$ 7.5), with the soil CaCl₂-Cd threshold being 0.006 mg/kg. The Cd content in soils of geological high-background areas in Shilin County exceeds the standard significantly. Although the proportion of available Cd is relatively low, the high accumulation capacity of peppers still poses a considerable risk of exceeding the standard.

Keywords: high geological background; cadmium; pepper; soil threshold