

doi: 10.12029/gc20211125001

崔晓丹, 廖启林, 任静华, 范健, 刘玮晶, 徐宏婷, 周强, 黄顺生, 汪子意, 朱伯万. 2024. 江苏典型污染耕地土壤有效 Cd 与稻米 Cd 相关性及其健康风险[J]. 中国地质, 51(6): 2090–2102.

Cui Xiaodan, Liao Qilin, Ren Jinghua, Fan Jian, Liu Weijing, Xu Hongting, Zhou Qiang, Huang Shunsheng, Wang Ziyi, Zhu Baiwan. 2024. Correlation between available Cd in the typical contaminated farmland soil and Cd in rice seeds and its health risk in Jiangsu province[J]. Geology in China, 51(6): 2090–2102(in Chinese with English abstract).

江苏典型污染耕地土壤有效 Cd 与稻米 Cd 相关性及其健康风险

崔晓丹, 廖启林, 任静华, 范健, 刘玮晶, 徐宏婷, 周强, 黄顺生, 汪子意,
朱伯万

(自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心 江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要:【研究目的】为探明江苏典型耕地 Cd 污染的健康风险, 了解其稻米 Cd 吸收的主要地球化学控制因素, 科学防治耕地 Cd 污染。【研究方法】系统采集江苏典型 Cd 污染耕地及其相关地区的水稻籽粒-土壤样品 1330 套, 测定稻米 Cd、土壤有效 Cd(氯化钙提取法)、Cd、Pb、Hg、As、Cr、Cu、Zn、Sb、pH、TOC、CEC 等元素含量, 对所获取的土壤有效 Cd 与稻米 Cd 等环境地球化学数据进行统计归纳、元素相关性分析及 R 型聚类分析等, 确定影响稻米 Cd 吸收的主要环境因子, 评价局地 Cd 污染健康风险。【研究结果】研究区土壤有效 Cd 含量为 0.0018~1.44 mg/kg、均量 0.265 mg/kg, 土壤 Cd 含量为 0.13~30.0 mg/kg、均量 2.11 mg/kg, 稻米 Cd 含量为 0.0053~2.58 mg/kg、均量 0.478 mg/kg。土壤有效 Cd 是控制稻米 Cd 的最主要因子, 局部 Cd 污染已扩散到食物链与人发中。【结论】(1) 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 之间存在显著的正相关性, 全部样本参与统计所得到的稻米 Cd 和土壤有效 Cd 的相关系数 $r=0.54$, 当土壤 pH=6.5~7.5 时, 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的相关系数拥有最大值($r=0.86$)。除了有效 Cd 外, 土壤 Cd、TOC、CEC、pH 等也是影响稻米 Cd 的环境因子, 稻米 Cd 与土壤 Cd 多呈显著或较显著正相关性, 与土壤 pH、TOC、CEC 多呈显著或较显著负相关性, 影响稻米 Cd 的因子排序依次为土壤有效 Cd>Cd>pH>TOC≈CEC; (2) 相比无污染耕地, 耕地污染区的 Cd 致癌健康风险指数 CR 值增长了 85 倍多, 食用 Cd 超标稻米的人发样品 Cd 均量增加了 1.09 倍, 土壤溶液 Cd 浓度明显偏高, 污染耕地的稻米 Cd 及其健康风险评估对土壤有效 Cd 依赖程度更高, 指示局部耕地 Cd 污染区存在更高健康风险; (3) 土壤有效 Cd 同土壤 Cd、pH、TOC、CEC、Se 等因子之间存在显著相关性或复杂的拮抗作用, 综合调控稻米的 Cd 吸收; (4) 江苏耕地 Cd 污染总体轻微, 局部的污染风险等级以轻度为主。若能从实情出发, 采取合适的修复治理措施(深翻耕等)降低耕地 Cd 或有效 Cd 含量, 合理增加土壤有机质、提高土壤 pH 等, 完全可以阻断耕地土壤 Cd 向食物链迁移、生产合格稻米, 满足社会需求。

关键词: 污染耕地; 土壤有效 Cd; 稻米 Cd; 相关性分析; 健康风险; 江苏; 环境地质调查工程

创新点: 稻米 Cd 主要受土壤有效 Cd 控制, 运用多元相关分析和元素拮抗作用可准确诊断典型耕地 Cd 污染的健康风险, 从而为有效治理耕地土壤 Cd 污染提供科学依据。

中图分类号: X53; X56 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)06-2090-13

收稿日期: 2021-11-25; 改回日期: 2023-03-20

基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目(BK20171496)、国家重点研发计划课题(2018YFD0800201)和江苏省自然资源发展专项资金(海洋科技创新)项目(JSZRHYKJ202117)联合资助。

作者简介: 崔晓丹, 女, 1990 年生, 工程师, 主要从事土壤地球化学调查; E-mail: panzhu24677@163.com。

通讯作者: 廖启林, 男, 1964 年生, 正高级工程师, 主要从事环境地球化学调查; E-mail: 1043034588@qq.com。

Correlation between available Cd in the typical contaminated farmland soil and Cd in rice seeds and its health risk in Jiangsu province

CUI Xiaodan, LIAO Qilin, REN Jinghua, FAN Jian, LIU Weijing, XU Hongting, ZHOU Qiang, HUANG Shunsheng, WANG Ziyi, ZHU Baiwan

(*Innovation Center for Ecological Monitoring & Restoration Project on Land (Arable), Ministry of Natural Resources, Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, Jiangsu, China*)

Abstract: This paper is the result of environmental geological survey engineering.

[Objective] This paper is aim to prove the health risk from the Cd pollution in typical cultivated soils in Jiangsu province, and understand the main geochemical factors to control rice seeds uptake of Cd in soil, and provide scientific evidences to cure Cd pollution. **[Methods]** 1330 sets of rice–soil samples were systematically collected in the studied areas, and Cd, Pb, Hg, As, Cr, Cu, Zn, Se, Sb, TOC (Total Organic Carbon), pH, and CEC (Cation Exchange Capacity) in soil and Cd in rice seeds were determined by advanced testing methods such as ICP–MS, etc, the available Cd in soil was determined by calcium chloride extraction, and mastering the actual distribution data related to rice seeds Cd contents and elemental concentrations in soil. By the means of calculating their geochemical parameters and comparing its difference, developing correlation analysis and R–type cluster analysis, etc., and exploring main geochemical controlling factors to impact rice seeds uptake of Cd in soil, evaluating healthy risk in the local Cd polluted farmland. **[Results]** The available Cd concentrations are 0.0018–1.44 mg/kg, their mean value is 0.265 mg/kg, and the Cd concentrations are 0.13–30.0 mg/kg with an average amount of 2.11 mg/kg in soil, and the rice seeds Cd contents are 0.0053–2.58 mg/kg with the mean amount of 0.478 mg/kg in the studied areas. The available Cd in soil is the most important factor to control the rice seeds uptake of Cd, and the local Cd pollutants have spread to the food chain and human hairs in the farmland. **[Conclusions]** (1) There are significant positive correlations between rice seeds Cd contents and the available Cd in soil, and its correlated coefficient (r) is 0.54 without deleting anyone in the 1330 sets samples, if pH values being from 6.5 to 7.5 in soil, the positive correlated relationship between rice seeds Cd contents and the available Cd in soil is best with correlated coefficient maximum value of $r=0.86$. In addition to the available Cd, the following geochemical factors as to Cd, TOC, CEC, and pH of soil are also important to control rice seeds uptake of Cd, and there exist some significant or more significant positive correlation between rice seeds Cd contents and Cd concentrations too, and similar significant or more significant negative correlation between rice seeds Cd contents and pH, TOC and CEC in soil. In general, the factors order to impact rice seeds Cd absorption is the available Cd>Cd>pH>TOC≈CEC in soil; (2) As to pollution–free Cd farmland, the Cd carcinogenic health risk index (simplified CR value) increased by more than 85 times, the average amount of Cd concentration in the human hair samples increased by 1.09 times because of eating rice seeds with Cd over standard, and the Cd concentration of the soil solution was significantly increased higher in the farmland distributive area contaminated by Cd. Meanwhile, the rice seeds Cd contents and its relative health risk evaluation are more dependent on the soil effective Cd in those areas contaminated by Cd, it means that there are higher health risks or ecological security risks in those local farmland Cd pollution areas; (3) There are too significant correlation or obvious antagonism in soil between the available Cd and other geochemical factors such as Cd, pH, TOC, CEC and Se, and so on, which comprehensively regulate the Cd absorption of rice seeds, but the available Cd in soil is the most main one; (4) The Cd pollution is generally slight, and its healthy risk level is mainly mild from the cultivated land in Jiangsu province, if we can take appropriate restoration and treatment measures (for example deep tillage, etc.) in order to reduce the Cd, especially effective Cd content in soil, reasonably increase soil organic matter, improve soil pH, etc., block the migration of soil Cd to food chain and human bodies, the Cd polluted risk will completely be controlled, and produce qualified rice seeds to meet the social needs at last.

Key words: contaminated farmland; available Cd in soil; Cd in rice seeds; correlation; health risk; Jiangsu; environmental geological survey engineering

Highlights: Cd of rice seeds is mainly controlled by the available Cd in soil from the typical contaminated farmland, and its healthy or eco-security risk can be accurately diagnosed by multiple correlation analyses and antagonism between Cd and other relative

elements. A set of scientific proof or method can be provided to cure or control Cd pollution in the cultivated soil then.

About the first author: CUI Xiaodan, female, born 1990, engineer, mainly engaged in the study of environmental geochemistry and soil science; E-mail: panzhu24677@163.com.

About the corresponding author: LIAO Qilin, male, born in 1964, professor level senior engineer, mainly engaged in the study of environmental geochemistry; E-mail: 1043034588@qq.com.

Fund support: Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.BK20171496) and National Key Research and Development Program (No.2018YFD0800201) and the Natural Resources Development Special Fund (Marine Science and Technology Innovation) Program of Jiangsu Province (No.JSZRHJKJ202117).

1 引 言

随着环境地球化学研究与人体健康的关系越来越紧密,有关土壤重金属污染及其生态健康风险评估也愈加令人关注(李继宁等, 2013; 王爽等, 2014; 卢新哲等, 2019; 杨阳等, 2019; 鲍丽然等, 2020)。由于镉(Cd)污染危害大、土壤 Cd 相对更容易为水稻所吸收等(Li et al., 2014; Hu et al., 2016; 黄永春等, 2020),农田土壤 Cd 污染防治及健康风险评估更是土壤环境等多学科关注研究的热点(黄宇等, 2017; 李传飞等, 2017; 谢运河等, 2017; 韦小了等, 2019)。掌握土壤-稻米之间 Cd 分配迁移规律是开展农田土壤 Cd 污染防治的前提,研究土壤 Cd 生物有效性则是破解土壤-稻米 Cd 迁移聚积的关键(Yu et al., 2016; Rao et al., 2018; 侯林等, 2019; Luo et al., 2020; Zhao et al., 2020)。土壤有效 Cd 乃评价 Cd 生物有效性的主要依据(Hu et al., 2016; 利君强等, 2017; 刘道荣和周漪, 2020),前人在这方面的研究已相当深入,涉及到土壤有效 Cd 同水稻 Cd 吸收的关系(Rao et al., 2018)、土壤环境因子(如 pH 等)对 Cd 生物活性的影响(Yu et al., 2016)、基于土壤有效 Cd 调控水稻 Cd 富集的措施(黄宇等, 2017; 谢运河等, 2017; 罗遥等, 2019)、土壤有效 Cd 测试方法(熊婕等, 2018; 鄂倩等, 2020)等。先前的相关研究为认识土壤-稻米之间的 Cd 迁移富集、了解土壤有效 Cd 分布及其受控因素、评价土壤 Cd 污染的生态健康风险、帮助农田 Cd 污染防治等提供了借鉴或思路,但甚少从土壤有效 Cd 与稻米 Cd 等分布差异及其驱动因素方面论述污染土壤的生态健康风险,专门针对农田污染区的土壤有效 Cd 生态风险解剖案例不多,基于实地元素地球化学调查的有效 Cd 受控因素分析不够深

刻,这些未完全解决的科学问题势必会影响人们对土壤 Cd 污染的精准防治,也必然会影响人们对土壤 Cd 污染生态安全风险的管控。本研究团队通过近 10 年的调查和资料收集,在江苏全省国土区域生态地球化学调查的基础上,获取了典型污染耕地及其周边地区(含不同的污染耕地分布区域)土壤 Cd、土壤有效 Cd、稻米 Cd 及相关元素含量、部分人发样 Cd 含量等地球化学数据,米-土总样本数达到 1330 套。本文拟对这批实测数据初步分析,重点探讨江苏典型地区土壤有效 Cd 与稻米 Cd 的相关性及其影响因素、局地 Cd 污染的健康风险,期望能为农田土壤 Cd 污染防治及生态健康风险管控等提供新的证据或线索。

2 研究区概况及主要方法

2.1 研究区概况

本文研究区为江苏省水稻产地的主要分布区(图 1),涵盖了全省大部分陆域国土。江苏地处中国东部沿海地区,是长三角经济区的重要组成部分和有名的“鱼米之乡”,也是中国著名的平原省份、唯一的通江达海省区,工农业生产发达,交通方便,人文荟萃。全省国土总面积大于 100000 km²,人口密度居全国各省(区)之冠。境内少崇山峻岭,多名川巨泽,湖荡众多、水网密布、河道纵横。全省分为徐淮黄泛平原、里下河浅洼平原、沿江冲积平原、太湖水网平原等 7 大地貌单元,80% 以上国土为第四系覆盖,第四系成因类型复杂,沉积相主要有河流相、河湖相、海相等,岩性主要有黏土、淤泥质黏土、亚黏土、亚砂土、砂土等。水稻是江苏最主要的粮食作物,多实行一年两熟制。江苏还是全国最先结束区域生态地球化学调查的省区,于 2007 年就系统掌握了全省土壤 Cd 分布等地球化学背景资

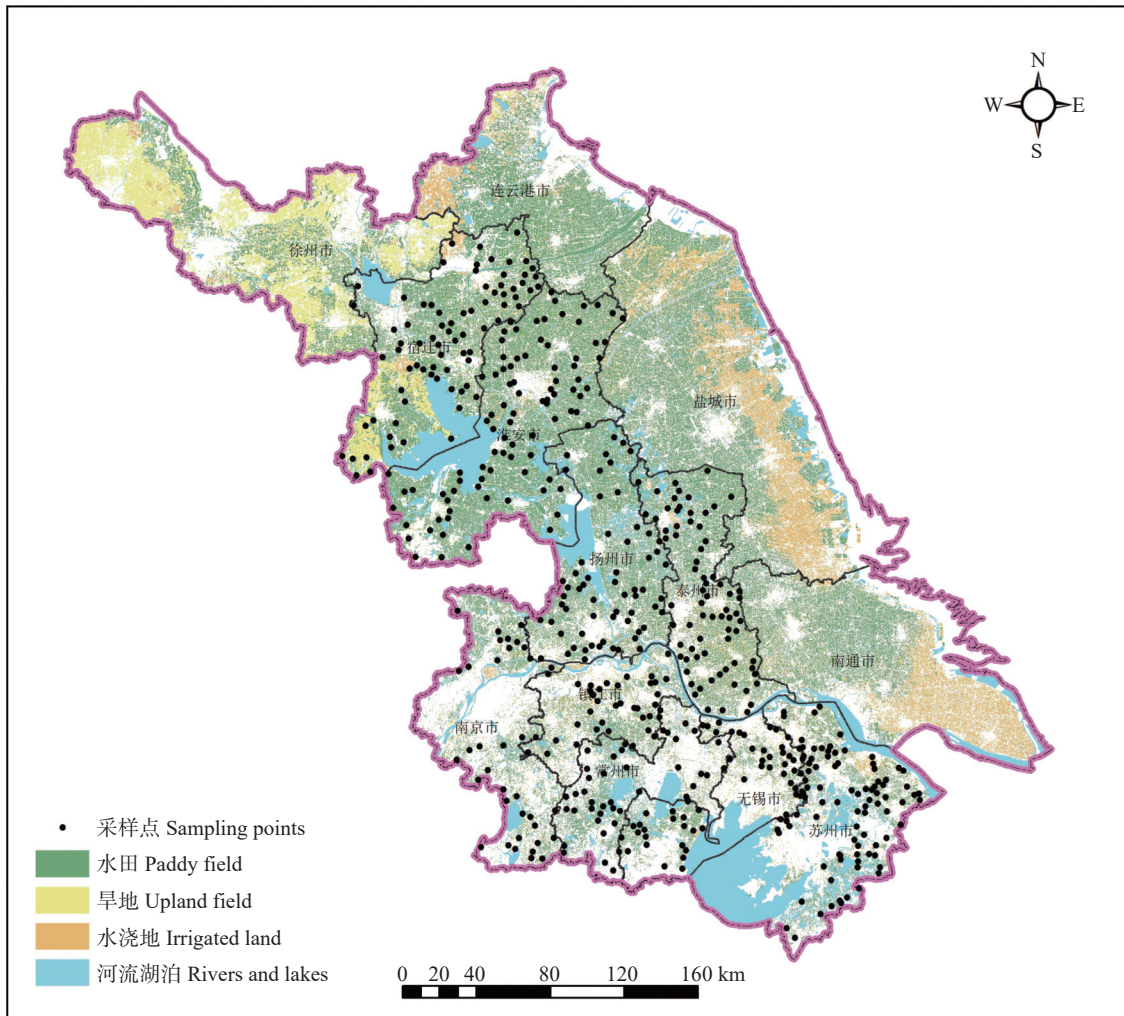


图 1 江苏耕地分布状况

Fig.1 Sketch map of the farmland distribution in Jiangsu province

料, 之后又陆续开展了有关水稻产地的土地质量地球化学评价工作, 获取了不同水稻产地的土壤 Cd、有效 Cd 及稻米 Cd 分布等基础数据。本文所用到的 1330 套土壤-稻米地球化学数据来自苏州、无锡、常州、镇江、扬州、泰州、淮安、宿迁等 8 个地级市及省会南京市, 涵盖了先前圈定的土壤 Cd 含量高背景区、正常区、低背景区及主要的污染区域。本研究团队之前曾利用上述地球化学数据进行了与 Cd 有关的研究(廖启林等, 2009, 2013, 2015; Liao et al., 2015), 但探讨江苏土壤有效 Cd 与稻米 Cd 相关性等问题则是首次。

2.2 样品采集与分析测试

土壤样品采集: 据先前区域土壤环境地球化学调查结果, 选择全省代表性水稻产地, 针对耕地

Cd 污染分布和水稻收割时机的差异等, 进行不同时段的非均匀布点采样。通常一个污染区(含附近相关地段)布点采样 5~100 个, 样点数量主要由水稻分布面积、地球化学景观异同等确定。1 个样点通常控制一个田块, 用专用工具采集耕层土壤(0~20 cm), 每个样品 1000 g, 由相邻 5 个采样点每个点 200 g 土壤组成, 相邻点之间最小距离不得低于 5 m, 采样点分布依据田块形状与大小而定, 样点坐标位置统一取实际采样田块的中心点。现场去掉草、碎石、异物等杂物, 并填写采样记录, 拍摄实景照片, 作为调查资料长期保存。在采集稻谷样品时同步采集土壤样。

稻籽样品采集: 在水稻收获季节(一般为每年 10 月下旬), 采样位置与上述土壤样相同。用剪刀

收集整株水稻谷穗, 谷穗装于致密塑料网袋, 一个样品由若干株谷穗组成, 保证脱粒、去皮后稻米重量不得低于 500 g。尽量采集饱满颗粒, 同一样品必须是同一个水稻品种。用事先设计好的记录卡对采样时间、水稻长势、生长环境、产量、周围环境等进行现场采样记录, 并分采样片区对施肥、灌溉水等信息进行质询, 将收集到的信息填写在记录卡相关栏目中。采样时妥善对样品进行保管, 严防霉变、玷污、鼠害等。安排专人在固定地点对样品进行晾晒、脱粒、清洗、去皮等, 制成米粉送实验室分析。稻籽采样记录卡随同土壤采样记录一并存档。

样品化验与测试: 土壤样品自然晾干后, 统一过 0.85 mm 孔径尼龙筛, 按照均匀缩分法分出 100 g 送实验室, 测试 Cd、有效 Cd、Se、Pb、Hg、As、Cr、Cu、Zn、Sb、pH、TOC(总有机碳)、CEC(阳离子交换量)等指标。其中, pH 测试直接用上述初加工土壤分析, 称取 5 g 土壤, 经去离子水处理后采用电位法测定; Cd 等其余指标测试的土样经石英玛瑙罐磨细至 0.075 mm 粒径以下, 再经过预处理后上机测试。其中 Cd 分析采用电感耦合等离子体质谱法(酸溶 ICP-MS), Cu、Pb、Zn、Cr 等分析采用 X 射线荧光光谱法(XRF), Se、As、Sb、Hg 等分析采用原子荧光光谱法(AES), TOC 测定采用重铬酸钾容量法, CEC 测定采用乙酸铵交换法, 土壤有效 Cd 采用 CaCl_2 提取法; 稻米样品测试 Cd 等, 用米粉经酸溶等预处理后, 取其溶液上机测试, 用 ICP-MS 测定。

人发样采集与测试: 在典型耕地镉污染区及其附近的无污染区, 选择成人收集头发样品。事先与被采样人员约定, 采用帮助免费理发的形式在其需要理发时段收集发样, 每个人 1 次理发所得到的全部头发作为 1 个样品, 全部放置于干净的自封口塑料袋。确保每个人发样品净重不得少于 3 克, 将采集的发样送实验室进行分析化验, 先用去离子水将头发样清洗干净、去油污, 低温烘干, 剪碎后置于铂金坩埚中, 在 550℃ 高温下灰化, 然后对灰样加 3 mL 硝酸、2~3 滴氢氟酸溶融, 电热板消解至干, 再稀酸提取, 取清液定容后上机(ICP-MS)测定 Cd 等重金属元素含量。

目前国内对土壤有效 Cd 的测定并不仅限于 CaCl_2 提取法, 不同测定方法对土壤有效 Cd 的定

义与应用也各有侧重(颜世红等, 2013; 岳聪等, 2015)。本文基于 1330 个土壤样品的 CaCl_2 提取法获得的有效 Cd 数据, 开展分析研究。

2.3 数据处理与评价方法

运用上述 1330 套土壤-稻米样品所获取的测试数据进行统计分析, 除了统计元素含量特征值外, 还计算以下地球化学特征参数:

土壤 Cd 有效度(Cd availableness): 用于衡量土壤有效 Cd 占总 Cd 的比例, 取土壤有效 Cd 含量与土壤总 Cd 的比值、用百分数字计量之。Cd 有效度越高, 表示土壤 Cd 相对活性越强。

相关系数(r): 运用 Excel 计算土壤有效 Cd 与稻米 Cd 等任意两个变量之间的相关系数, 为了提高统计结果的可信度, 特规定参与统计的样本数(N)必须大于 50。

相关性显著与否的判断: 本文依据先前的多目标区域地球化学调查土壤等元素含量相关性统计分析经验确定, $|r| > 0.5$ 为相关性显著(强相关性), $0.3 < |r| \leq 0.5$ 为相关性较显著(弱相关性), $|r| \leq 0.3$ 为相关性不显著(无相关性); r 为正数表示正相关, 为负数表示负相关, $|r|$ 越大代表相关性越好。

镉致癌健康风险指数(CR): 衡量土壤等 Cd 污染危害程度暨健康风险的参数, 取 Cd 等重金属日均暴露总剂量与单项重金属致癌斜率因子的积, 具体计算方法与相关规定详见 USEPA 公布的健康风险评估模型(USEPA, 1989)。通常, CR 介于 10^{-6} ~ 10^{-4} 则代表可接受, 若超出 10^{-4} 则表示存在较大致癌风险。

3 结果与讨论

3.1 土壤有效 Cd 与稻米 Cd 等含量特征

研究区土壤有效 Cd 含量介于 0.0018~1.44 mg/kg, 其均量为 0.265 mg/kg; 对应的土壤 Cd 含量(全量)为 0.13~30.0 mg/kg, 均值为 2.11 mg/kg; 土壤 Cd 含量大于 1.5 mg/kg 的样点占比为 53.46%, 主要采自 Cd 污染耕地; Cd 含量小于 0.3 mg/kg 的样点占比 8.2%, 来自无污染耕地; 土壤 Cd 有效度介于 0.12%~47.76%, 均值 15.04%; 稻米 Cd 含量为 0.0053~2.58 mg/kg, 均量 0.478 mg/kg, 稻米 Cd 含量大于 0.2 mg/kg 的超标样点占比 55%, 主要来自 Cd 污染耕地。土壤 pH、TOC、CEC、Se、Zn 等统

计结果列于表 1, Se 均量达到 0.78 mg/kg, 平均 pH 值为 5.93, 除 pH、TOC、CEC 外, 其余因子的变异系数接近或大于 1.0, 表明土壤有效 Cd、稻米 Cd 分布极不均匀, 与这些样本来自全省不同的土壤 Cd 地球化学背景, 特别是约有 50% 的样本来自耕地 Cd 污染区有关。

表 2 是依据土壤 pH 分区所得到的上述稻米、土壤样品 Cd 含量等分布情况统计结果, 可以看出土壤 pH 越偏酸性, 所对应的稻米 Cd 生物富集系数 BCF 相对越高, 如土壤 pH 介于 4.46~5.5, 其 BCF 均值为 0.39, 土壤 pH 介于 7.5~8.44, 其 BCF 均值为 0.028; 除了 BCF 随 pH 下降呈递增趋势外, 稻米 Cd 均量、土壤有效 Cd 均量、土壤 Cd 有效度均值也基本如此, 即土壤越偏酸性, 对应的均值越大。

3.2 土壤有效 Cd 与土壤 Cd、pH 等相关性分析

以全部样本(1330 个)为统计单元(不限条件)时, 土壤有效 Cd 与土壤 Cd、pH、CEC 的相关系数 r 依次为 0.32、-0.49、-0.33(表 3)。不限定 pH 范

畴时, 土壤有效 Cd 与 Cd 有较显著正相关性, 有效 Cd 与 pH、CEC 均具有较显著负相关性。若设定 pH 变化范畴(依次为 <5.5、5.5~6.5、6.5~7.5、>7.5), 则土壤有效 Cd 与 Cd、Se 呈现存在显著正相关性, 相关系数 r 最高达到 0.91。

若分别限定土壤 Cd、pH、TOC、CEC 等变化范畴, 得到土壤有效 Cd 与 Cd 的相关系数 r 最高可达 0.94, 土壤有效 Cd 与 pH、TOC、CEC 的相关系数 r 分别为 -0.62、-0.54、-0.64(图 2), 表明土壤有效 Cd 与 Cd 具有显著正相关性, 土壤有效 Cd 与 pH、TOC、CEC 之间均存在显著负相关性, 满足上述相关性显著的条件分别是:

- (1) 当土壤 pH<5.7、Cd 有效度 \geq 20% 时, 土壤有效 Cd 与 Cd 的相关系数 r 达到 0.94, 指示酸性土壤条件下有效 Cd 与 Cd 的正相关性更显著。
- (2) 当土壤 Cd \leq 1.5 mg/kg 时, 土壤有效 Cd 与 pH 的相关系数 r 为 -0.62, 表明土壤有效 Cd 和 pH 之间存在显著负相关性。

表 1 研究区 1330 套土壤-稻米样品 Cd 含量等分布参数统计

Table 1 Distribution parameters of Cd and relative elements in the 1330 samples of soil and rice

参数 (N=1330)	土壤							稻米		
	Cd	Zn	Se	有效Cd	Cd有效度	pH	TOC	CEC	Cd	BCF
最小值	0.13	49.6	0.15	0.0018	0.12	4.46	1.02	49.8	0.0053	0.005
最大值	30.0	1314	16.1	1.44	47.76	8.44	5.94	391	2.58	2.171
平均值	2.11	106	0.78	0.265	15.04	5.83	2.35	166	0.478	0.284
变异系数	1.16	1.04	1.09	1.00	0.69	0.15	0.25	0.29	1.08	0.96

注: Cd、Zn、Se、有效Cd含量单位为mg/kg, Cd有效度、TOC单位为%, CEC单位为mmol/kg, pH、BCF无量纲。

表 2 基于 pH 分类的土壤与稻米 Cd 等分布参数

Table 2 Distribution parameters of Cd in soil and rice seeds by pH classification

样品数	土壤				稻米	
	pH	Cd	有效Cd	Cd有效度	Cd	BCF
590	4.46~5.5	0.13~7.5 (1.65)	0.02~1.44 (0.41)	7.2~47.76 (24.48)	0.0053~2.58 (0.60)	0.018~2.171 (0.39)
520	5.5~6.5	0.15~14.7 (1.81)	0.0046~1.28 (0.19)	1.7~28.13 (10.03)	0.0073~2.43 (0.46)	0.009~1.642 (0.26)
99	6.5~7.5	0.19~20.0 (3.61)	0.0029~1.05 (0.116)	0.55~13.9 (2.95)	0.011~1.75 (0.32)	0.014~0.576 (0.103)
121	7.5~8.44	0.21~30.0 (4.38)	0.0018~0.17 (0.021)	0.12~2.86 (0.57)	0.0086~0.73 (0.092)	0.005~0.12 (0.028)
1330	4.46~8.44	0.13~30.0 (2.11)	0.0018~1.44 (0.265)	0.12~47.76 (15.04)	0.0053~2.58 (0.478)	0.005~2.171 (0.284)

注: 括号内数据为对应参数的算数平均值。Cd、有效Cd含量单位为mg/kg, Cd有效度单位为%, pH、BCF无量纲。

表 3 土壤有效 Cd 与 Cd 等相关系数对比

Table 3 Correlation coefficients of available Cd versus Cd and other parameters in soil

样品数	pH	相关系数 (r)					
		土壤有效Cd与Cd	有效Cd与Cd有效度	有效Cd与土壤pH	有效Cd与总有机碳	有效Cd与阳离子交换量	有效Cd与Se
590	4.46~5.5	0.91	0.36	-0.13	-0.17	-0.13	0.53
520	5.5~6.5	0.84	0.51	-0.28	-0.27	-0.22	0.70
99	6.5~7.5	0.89	0.38	-0.26	0.04	0.25	0.74
121	7.5~8.44	0.88	0.06	0.13	-0.13	-0.19	0.73
1330	4.46~8.44	0.32	0.61	-0.49	-0.29	-0.33	0.09

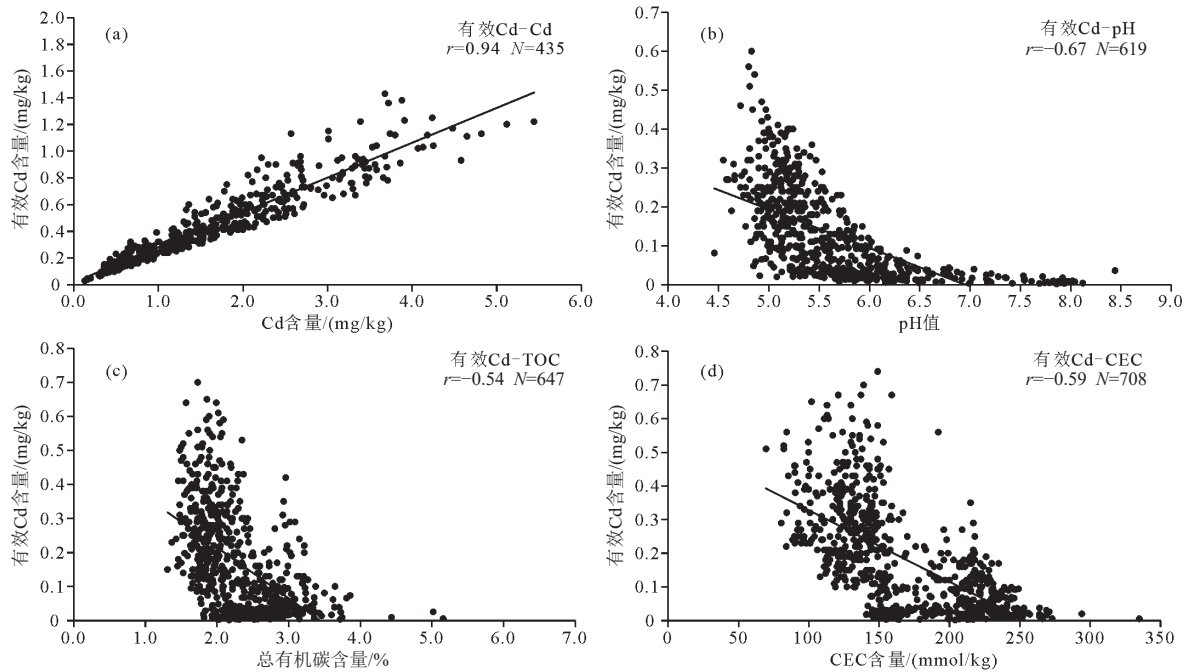


图2 土壤有效 Cd 与 Cd(a)、pH(b)、TOC(c)、CEC(d)相关性分析结果
Fig.2 Correlation between available Cd and Cd (a), pH (b), TOC (c) and CEC (d) in soil

(3) 当土壤 Cd=0.2~2.0 mg/kg、Se<0.8 mg/kg、CEC≤250 mmol/kg 时, 土壤有效 Cd 与 TOC 的相关系数 r 为-0.54, 表明土壤有效 Cd 和 TOC 之间存在显著负相关性。

(4) 当土壤 Cd=0.2~2.5 mg/kg、Se≤0.8 mg/kg、TOC<4% 时, 土壤有效 Cd 与 CEC 的相关系数 r 为-0.64, 指示土壤有效 Cd 和 CEC 之间存在显著负相关性。

总体看来, 土壤有效 Cd 与土壤 Cd 之间呈正相关的趋势比较明显, 土壤有效 Cd 与土壤 pH、TOC、CEC 呈负相关的趋势比较明显, 但这一切都是有条件限制的, 其条件包含 Cd、pH、TOC、CEC、Se 等限定范围。只有土壤 Cd、pH、TOC、CEC、Se 等因子处于特定范围时, 土壤有效 Cd 同土壤 Cd、pH、TOC、CEC 等因子之间的相关系数 r 的绝对值才会大于 0.5, $|r|$ 越大, 则限定条件相对越严格, 满足条件的样品占比越低。研究区土壤有效 Cd 与土壤 Cd 正相关, 与土壤 pH 负相关, 这点与前人的有关研究结论(曹胜等, 2017; 唐世琪等, 2020)吻合。

3.3 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 等相关性分析

按照土壤 Cd 含量的不同范畴, 统计分析稻米 Cd 与土壤有效 Cd 等相关系数(表 4), 发现: 稻米

Cd 与土壤有效 Cd 的正相关性要明显强于稻米 Cd 与土壤 Cd, 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的相关系数 r 最大值为 0.55, 该数据出现在土壤 Cd<0.9 mg/kg 的情形下(中偏轻度 Cd 污染以下环境); 此外, 稻米 Cd 与土壤 Cd 有效度多呈较显著正相关性($r=0.3\sim0.5$), 稻米 Cd 与土壤 pH、CEC 多呈较显著负相关性($r=-0.5\sim-0.3$)。

表 5 列出了按照土壤 pH 分区的稻米 Cd 与土壤有效 Cd、土壤 Cd 等因子之间的相关系数 r 统计结果, 可看出: 当不限定 pH 范畴时(全样本参与统计), 仅稻米 Cd 与土壤有效 Cd 之间存在显著正相关性($r=0.54$); 当缩小 pH 值变化范畴再进行分类统计时, 稻米 Cd 与土壤 Cd、稻米 Cd 与土壤有效 Cd 之间大多存在显著正相关性, 其中 pH 介于 6.5~7.5 的正相关性最好, 相关系数 r 全部大于 0.8。稻米 Cd 与土壤有效 Cd 之间正相关性总体要强于稻米 Cd 与土壤 Cd。

对土壤 TOC 进行分类统计, 发现稻米 Cd 与土壤有效 Cd 等相关系数 r 具有较大差异性。当 TOC>2% 时, 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 之间存在显著正相关性($r\geq 0.55$), 不同 TOC 分区统计的情况下, 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的正相关性都明显强于

表 4 基于土壤 Cd 分类的稻米 Cd 与土壤有效 Cd 等相关系数统计

Table 4 Statistics of correlation coefficients of Cd in rice versus available Cd or other geochemical index according to Cd contents classification in soil

样品数	土壤Cd/(mg/kg)	相关系数 (<i>r</i>)					
		稻米Cd与土壤有效Cd	稻米Cd与土壤Cd	稻米Cd与Cd有效度	稻米Cd与土壤pH	稻米Cd与土壤有机碳	稻米Cd与阳离子交换量
372	0.13~0.9	0.55	0.49	0.47	-0.38	-0.28	-0.31
430	0.9~2.0	0.35	0.23	0.30	-0.34	-0.20	-0.35
528	2.0~30.0	0.42	-0.02	0.39	-0.49	-0.28	-0.31
1330	0.13~30.0	0.54	0.25	0.26	-0.28	-0.24	-0.24

表 5 基于 pH 分类的稻米 Cd 与土壤有效 Cd 等相关系数统计

Table 5 Statistics of correlation coefficients of Cd in rice versus available Cd or other geochemical index in soil according to pH classification

样品数	pH	相关系数 (<i>r</i>)					
		米Cd与土壤有效Cd	米Cd与土壤Cd	米Cd与Cd有效度	米Cd与土壤pH	米Cd与土壤有机碳	米Cd与阳离子交换量
590	4.46~5.5	0.59	0.48	-0.05	0.18	-0.21	-0.15
520	5.5~6.5	0.63	0.51	0.39	-0.18	-0.22	-0.17
99	6.5~7.5	0.86	0.84	0.21	-0.15	0.02	0.19
121	7.5~8.44	0.74	0.68	-0.10	-0.02	0.15	0.01
1330	4.46~8.44	0.54	0.25	0.26	-0.28	-0.24	-0.24

稻米 Cd 与土壤 Cd。不同 CEC 分类统计的结果,也一致显示稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的正相关性强于稻米 Cd 与土壤 Cd。将所有的稻米 Cd 与土壤有效 Cd 之相关系数 >0.5 的资料进行归总(表 6),对比分析可发现:稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的相关性普遍强于稻米 Cd 与土壤 Cd,控制稻米 Cd 吸收的主要因子除了土壤有效 Cd、土壤 Cd 之外,还包括土壤 pH、TOC、CEC 等。上述不同因子的综合或拮抗作用对稻米 Cd 吸收的影响也不一样,绝大多数情况下,稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的正相关性更好,其相关系数 r 要大于稻米 Cd 同土壤 Cd 的值,但土壤 $\text{pH}<5.5$ 是一个特例,此时土壤有效 Cd-稻米 Cd 的正相关性要弱于土壤 Cd-稻米 Cd(图 3),前者相关系数 r 为 0.43,后者相关系数 r 为 0.53,其对应的土壤有效 Cd 与 Cd 的相关系数 r 为 0.9。

此外,用上述样本测试数据中的稻米 Cd、土壤有效 Cd、Cd、Pb、Hg、As、Cr、Cu、Zn、Sb、pH、TOC、CEC 等 13 个因子进行标准化 R 型聚类分析,结果显示:在耕地土壤 Cd 污染的情形下(土壤 $\text{Cd}>0.3 \text{ mg/kg}$),稻米 Cd 与土壤有效 Cd、As、Pb、Sb、Hg、Cd 分为同一族群(图 4),其稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的亲密性远高于稻米 Cd 和土壤 Cd;在耕地土壤 Cd 无污染的情形下(土壤 $\text{Cd}<0.3 \text{ mg/kg}$),稻米 Cd 与土壤有效 Cd、Cd、TOC 分为同一族群(图 5),其稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的亲密性雷同于

稻米 Cd 和土壤 Cd。R 型聚类分析结果表明,在耕地出现 Cd 污染的情况下,评价稻米 Cd 吸收应该更偏重土壤有效 Cd,而在耕地不存在 Cd 污染的情况下,利用土壤 Cd 和土壤有效 Cd 评价稻米 Cd 吸收都可能取得理想效果。

上述 R 型聚类分析及前述的元素相关性等统计分析还表明,影响稻米 Cd 吸收的环境因子除了土壤有效 Cd、土壤 Cd、pH 等外,其他相关的土壤环境因子如 TOC、CEC 等也可以发挥特殊的关键作用,元素之间的拮抗作用(像土壤中的 Se、Zn、Hg、Pb 等)也是不容忽视的因素。最新 R 型聚类分析结果表明,耕地出现 Cd 污染后、评价稻米 Cd 要

表 6 稻米 Cd 与土壤有效 Cd 呈显著正相关性 ($r>0.5$) 的基本条件Table 6 Significant positive correlated ($r>0.5$) conditions between Cd in rice and available Cd or other index in soil

相关系数 (<i>r</i>)				
稻米Cd与土壤有效Cd	稻米Cd与土壤Cd	稻米Cd与土壤Cd有效度	稻米Cd与土壤有效Cd与土壤Cd	满足条件
0.54	0.25	0.26	0.32	无条件
0.55	0.49	0.47	0.72	土壤Cd $<0.9 \text{ mg/kg}$
0.63	0.51	0.39	0.84	pH=5.5~6.5
0.86	0.84	0.21	0.89	pH=6.5~7.5
0.74	0.68	-0.10	0.88	pH >7.5
0.56	0.26	0.31	0.31	TOC=2%~3%
0.55	0.41	0.20	0.57	TOC $>3\%$
0.52	0.54	-0.01	0.75	CEC $<130 \text{ mmol/kg}$
0.65	0.48	0.21	0.74	CEC $<200 \text{ mmol/kg}$

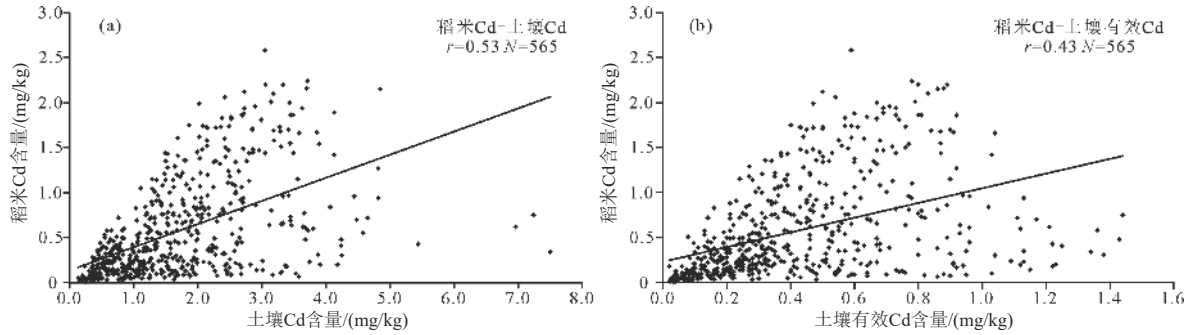


图3 pH<5.5的酸性土壤中稻米Cd与土壤Cd(a)、有效Cd(b)相关性分析
Fig.3 Correlation between Cd in rice and Cd (a), available Cd (b) in the acid soil (pH<5.5)

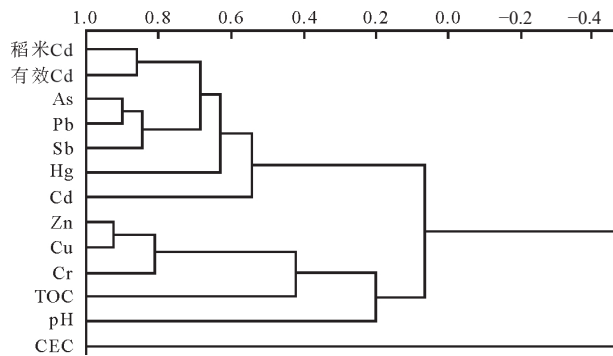


图4 污染耕地稻米Cd和土壤有效Cd等R型聚类分析结果
Fig.4 Dendrogram of heavy metal elements and physicochemical parameters in polluted agricultural soils

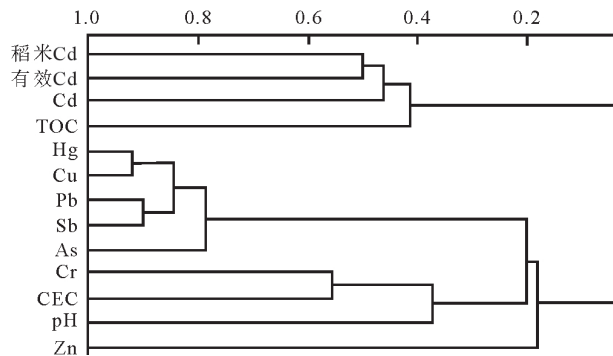


图5 无污染耕地稻米Cd和土壤有效Cd等R型聚类分析结果

Fig.5 Dendrogram of heavy metal elements and physicochemical parameters in unpolluted agricultural soils

更多地依赖土壤有效Cd,这也是土壤有效Cd对于评价耕地Cd污染生态风险具有不可替代性的主要原因。

3.4 稻米-土壤Cd污染对健康风险的影响

运用USEPA推荐的健康风险评估模型,并参照国内类似地区的重金属健康风险评估做法

(USEPA, 1989; 李继宁等, 2013; 王爽等, 2014; 鲍丽然等, 2020),对上述相关地区的土壤-稻米Cd污染所产生的生态健康风险做了初步评估。分为耕地Cd污染区(土壤Cd>0.3 mg/kg)与耕地Cd无污染区(土壤Cd<0.3 mg/kg),统计了重金属Cd致癌健康风险指数(CR)分布状况(表7)。耕地Cd无污染区的CR值变幅为 $8.61 \times 10^{-6} \sim 12.7 \times 10^{-6}$,极值比(最大值/最小值)为1.48,而其CR均值仅为 1.02×10^{-5} ,属于无较大致癌风险的可接受范围;耕地Cd污染区的CR值明显偏高,全部大于 10^{-4} ,CR值变幅为 $1.75 \times 10^{-4} \sim 10.7 \times 10^{-4}$,极值比(最大值/最小值)为6.11,CR均值达到 8.83×10^{-4} ,属于存在较大致癌风险的范围。相比无污染区而言,耕地Cd污染区的CR均值从 1.02×10^{-5} 增大到 8.83×10^{-4} ,增幅大于85倍,CR极值比从1.48上升到6.11,指示耕地Cd污染地区的致癌健康风险明显偏高,说明土壤Cd污染可能给当地带来一定的致癌健康风险。

人发元素含量是指示土壤Cd等重金属通过食物链影响人体健康的重要指标(Trojanowski et al., 2010; 鲍丽然等, 2020)。表8列出了上述稻米Cd超标(稻米Cd>0.2 mg/kg)地区和稻米Cd正常(稻米Cd≤0.2 mg/kg)地区人发样品Cd等微量元素抽检结果。尽管参与统计的样品数量都不大(小于40),但还是能看出当地食用过Cd超标大米的人群之头发中Cd含量要明显高于正常人群,超标区人群头发Cd均量为0.134 mg/kg,正常区人群头发Cd均量只有0.064 mg/kg,二者相差2.09倍。而Ni、Cr、Cu、Zn、Mo等元素因为不存在稻米超标的问题,所以在大米Cd正常区与超标区之间的人群

头发样品 Ni、Cr、Cu、Zn、Mo 等含量趋于一致。说明耕地 Cd 污染区土壤-稻米中所聚集的超量 Cd 已经部分转移到人体, 这与上述 Cd 污染区的致癌健康风险明显偏高的结论吻合。

3.5 有关问题讨论

Cd 在土壤-水稻-人体之间的分布与迁移受控于多重因素, 也是当前健康地质研究十分关注的一大热点。理清土壤 Cd 富集来源、生物活性、健康风险等, 是管控耕地 Cd 污染、保障人民生活质量及其健康的关键。大量的研究案例已经证实, 土壤 Cd 是稻米 Cd 的主要物质来源(廖启林等, 2015; Hu et al., 2016; 黄界颖等, 2020; 吴佳琪等, 2020), 土壤有效 Cd 作为土壤 Cd 活性与迁移能力的标志, 对稻米 Cd 的影响十分明显。综合上述资料分析及本次研究的主要结果来看, 土壤有效 Cd 对稻米 Cd 的影响主要体现在 3 个方面: 一是土壤有效 Cd 与稻米 Cd 的正相关性在所有土壤地球化学因子中是最好的, 全部样本(1330 套)参与统计所得到的土壤有效 Cd 与稻米 Cd 的相关系数 r 都大于 0.5; 二是在耕地土壤出现 Cd 污染后, R 型聚类分析结果指示其稻米 Cd 更偏重于依赖土壤有效 Cd; 三是控制稻米 Cd 吸收的土壤因子具有多重性、不同因子之间的综合或拮抗作用决定了稻米 Cd 同土壤 Cd、有效 Cd、pH 等因子之间存在显著相关性($|r| > 0.5$)都是有条件的, 唯有稻米 Cd 和土壤有效 Cd 之间存在显著相关性的条件是最为宽松的(基本等同于无条件)。

土壤 pH、TOC、CEC 等对稻米 Cd 也有一定的

表 7 相关地区土壤 Cd 致癌健康风险指数统计结果

Table 7 Carcinogenic health risk index of soil Cd in some related areas

地区分类	CR (致癌指数)	
	变化范围	均值
耕地Cd无污染区	$8.61 \times 10^{-6} \sim 12.7 \times 10^{-6}$	1.02×10^{-5}
耕地Cd污染地区	$1.75 \times 10^{-4} \sim 10.7 \times 10^{-4}$	8.83×10^{-4}

表 8 相关地区人发样品 Cd 等抽检结果 (ng/g)

Table 8 Testing results of heavy metals content in human hair samples in the related area (ng/g)

地区	元素含量分区	Cd	Ni	Cr	Cu	Zn	Mo
稻米Cd正常 (N=37)	含量范围	0.005~0.624	0.13~0.88	0.19~0.87	2.3~39	43~201	0.01~0.17
	算术均值	0.064	0.35	0.45	10.8	136	0.08
稻米Cd超标 (N=24)	含量范围	0.012~0.668	0.15~0.76	0.11~0.97	1.7~45	55~197	0.02~0.16
	算术均值	0.134	0.38	0.51	8.8	148	0.09

注: N表示参与统计的样本数量。

影响。在限定条件下, 稻米 Cd 与土壤 pH、TOC、CEC 之间多呈现为(较)显著负相关性, 以土壤 pH 与稻米 Cd 的负相关性更为明显。土壤有效 Cd 与 pH、TOC、CEC 之间也存在相互制约或影响, 在土壤 TOC 与 CEC、TOC 与 pH、pH 与 CEC 之间也可能出现显著正相关的情况, 其相关系数 r 最高可达 0.58, 这也间接证实了前人通过提高土壤 TOC 来防治耕地 Cd 污染的对策(张文敏等, 2014; Filipović et al., 2018; 张莹等, 2020)具有一定可行性, 增加土壤 TOC 可同时调剂或改善土壤 pH、CEC 等环境因子, 还能抑制稻米吸收土壤 Cd。对稻米 Cd 吸收的综合影响力因子排序应为: 土壤有效 Cd > Cd > pH > TOC ≈ CEC。

局部农田土壤 Cd 污染(或超量聚集)在导致稻米 Cd 超标的同时, 也对人群健康产生了一定的风险。相比耕地 Cd 无污染区, 污染区域的 Cd 致癌健康风险指数 CR 提高了 85 倍多, 受检人群头发 Cd 均量增加了 1.09 倍, 有证据显示污染区域的土壤溶液(潜水+饱气带水)Cd 均量也增加显著(朱锦旗等, 2018)。因为局地土壤 Cd 相对富集或出现耕地 Cd 污染, 加上 Cd 污染农田偏酸性, Cd 生物活性较高, 导致耕地土壤 Cd 更易为稻米等农产品吸收而出现 Cd 超标, 最终通过食物链而危及当地人的健康(如头发 Cd 含量偏高等)。这些都为新时期防控耕地 Cd 污染提出了新的更高要求。

包括江苏在内的耕地 Cd 污染已经成为一种环境地球化学公害, 主要表征就是稻米 Cd 超标及当地部分居民头发 Cd 含量明显增加, 其稻米 Cd 超标主要同土壤 Cd 超量、土壤有效 Cd 含量偏高、土壤 pH 过于酸性等有紧密联系, 人发样品 Cd 增加可能同长期食用 Cd 超标大米有关。土壤有效 Cd 等偏高已经危及稻米、地下水及人体健康等, 应对类似的 Cd 污染耕地进行妥善治理。为管控类似 Cd 污染耕地的生态风险, 宜采取相应的防治措施。

首先,要设法降低类似耕地土壤 Cd 含量尤其是土壤有效 Cd 含量,通过适度深翻耕与针对性原位钝化修复,并适度增加耕层土有机碳含量,抑制土壤 Cd 向稻米迁移;其次,要防止土壤酸化、合理提高耕层土壤 pH,通过施加适量的碱性钝化材料改良土质,同时降低稻米的 Cd 吸收;再次,对于土壤 Cd 已经转移到食物链(稻米、地下水等)的区域,要及时阻断 Cd 污染食品的扩散路径,确保 Cd 等污染物不危及人体。

4 结 论

(1)研究区土壤有效 Cd 含量为 0.0018~1.44 mg/kg,均量 0.265 mg/kg(氯化钙提取法),土壤 Cd 含量为 0.13~30.0 mg/kg,均量 2.11 mg/kg,土壤 Cd 有效度为 0.12%~47.76%,均值 15.04%,稻米 Cd 含量为 0.0053~2.58 mg/kg,均值 0.478 mg/kg。

(2)稻米 Cd 与土壤有效 Cd 的正相关性十分显著,全部统计样本($N=1330$)所得到的稻米 Cd 同土壤有效 Cd 的相关系数 $r=0.54$,当土壤 pH 处于 6.5~7.5 时,稻米 Cd 同土壤有效 Cd 的正相关性最好,其相关系数 $r=0.86$ 。除土壤有效 Cd 外,土壤 Cd、TOC、CEC、pH 等也是影响稻米 Cd 的重要因素,稻米 Cd 同土壤 Cd 多呈显著或较显著正相关性,同土壤 pH、TOC、CEC 多呈显著或较显著负相关性,对稻米 Cd 的综合影响力排序为:土壤有效 Cd>Cd>pH>TOC≈CEC。

(3)局部耕地 Cd 污染已经产生一定的生态或健康风险,表现为污染区 Cd 致癌健康风险指数 CR 值增长了 85 倍多,食用 Cd 超标稻米的人发样品 Cd 均量增加了 1.09 倍,土壤溶液(潜水+饱气带水)Cd 浓度明显偏高。R 型聚类分析结果表明评价污染耕地的稻米 Cd 及其生态风险要更偏重于依赖土壤有效 Cd。

(4)土壤有效 Cd 同土壤 Cd、pH、TOC、CEC、Se 等地球化学因子之间存在较显著相关性或复杂的拮抗作用,综合调控稻米 Cd 吸收。江苏耕地 Cd 污染总体轻微,发现的局地 Cd 污染风险等级也以轻度为主。若能从有效防控耕地 Cd 污染及其危害的实情出发,采取合适的修复治理措施(适度深翻耕等)降低耕作层土壤 Cd 或有效 Cd 含量,合理增加土壤有机质、提高土壤 pH 等,完全可以阻断土

壤 Cd 向食物链迁移,并生产合格稻米,满足社会需求。

References

- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil in northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6): 1625–1636 (in Chinese with English abstract).
- Cao Sheng, Zhou Weijun, Luo Siying, Zhou Yuzhou, Tan Jie, Duan Quntao. 2017. Effect of pH adjustor on available cadmium in paddy soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 33(30): 97–102 (in Chinese with English abstract).
- E Qian, Zhao Yujie, Liu Xiaowei, Li Zhitao, Zhang Chuangchuang, Sun Yang, Zhou Qiwen, Liang Xuefeng, Wang Haihua. 2020. Screening and evaluation of soil cadmium extraction methods for predicting cadmium accumulation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(5): 1000–1009 (in Chinese with English abstract).
- Filipović L, Romić M, Romić D, Filipović V, Ondrašek G. 2018. Organic matter and salinity modify cadmium soil (phyto) availability[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 824–831.
- He Junqiang, Liu Daihuan, Deng Lin, Chang Haiwei, Qin Hua, Yin Zhiyao. 2017. Bioavailability and exposure assessment of cadmium in farmland soil: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 12(6): 69–82 (in Chinese with English abstract).
- Hou Lin, Lin Jinlan, Jia Yanlong, Xing Dan, Sun Jialong, Ning Zengping, Jiang Nan, Liu Xiaolong, Li Tingting, Wang Zonghu, Xie Ran. 2019. Soil Cd bioavailability and its control measures: A review[J]. *Advances in Geosciences*, 9(9): 823–838 (in Chinese with English abstract).
- Hu Y N, Cheng H F, Tao S. 2016. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. *Environment International*, 92/93: 515–532.
- Huang Jieying, Wu Xiuyuan, Tong Yingying, Cao Seng, Gao Yue, Yang Huiyan. 2020. Effects of returning wheat straw on available cadmium and subcellular distribution of cadmium in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(7): 1503–1511 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yongchun, Zhang Changbo, Ren Xinghua, Wang Peipei, Wang Changrong, Liu Zhongqi. 2020. Effects of cadmium content in soil and stem base on the risk of cadmium contamination in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(5): 989–999 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yu, Liao Min, Ye Zhaojin, Lü Ting. 2017. Cd concentrations in two low cd accumulating varieties of rice and their relationships with soil cd content and their regulation under field conditions[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 33(8): 748–754 (in Chinese with English abstract).
- Li Chuanfei, Li Tingxuan, Zhang Xizhou, Yu Haiying, Zhang Lu.

2017. Stabilization characteristics of cadmium in some typical agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 36(1): 85–92 (in Chinese with English abstract).
- Li Jining, Hou Hong, Wei Yuan, Xu Yafei, Li Fasheng. 2013. Bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil from Zhuzhou, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 26(10): 1139–1146 (in Chinese with English abstract).
- Li W L, Xu B B, Song Q J, Liu X M, Xu J M, Philip C B. 2014. The identification of ‘hotspots’ of heavy metal pollution in soil–rice systems at a regional scale in eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 472: 407–420.
- Liao Q L, Liu C, Wu H Y, Jin Y, Hua M, Zhu B W, Chen K, Huang L. 2015. Association of soil cadmium contamination with ceramic industry: A case study in a Chinese town[J]. *Science of the Total Environment*, 514: 26–32.
- Liao Qilin, Hua Ming, Jin Yang, Huang Shunsheng, Zhu Baiwan, Weng Zhihua, Pan Yongmin. 2009. A preliminary study of the distribution and pollution source of heavy metals in soils of Jiangsu Province[J]. *Geology in China*, 36(5): 1163–1174 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Liu Cong, Cai Yuman, Zhu Baiwan, Wang Cheng, Hua Ming, Jin Yang. 2013. A preliminary study of element bioconcentration factor within milled rice and wheat meal in some typical areas of Jiangsu Province[J]. *Geology in China*, 40(1): 330–339 (in Chinese with English abstract).
- Liao Qilin, Liu Cong, Wang Yi, Jin Yang, Zhu Baiwan, Ren Jinghua, Cao Lei. 2015. Geochemical characteristics of rice uptake of cadmium and its main controlling factors: A case study of the Suxichang (Suzhou–Wuxi–Changzhou) typical area[J]. *Geology in China*, 42(5): 1621–1632 (in Chinese with English abstract).
- Liu Daorong, Zhou Yi. 2020. Speciation characteristics and bioavailability of cadmium in paddy soils, western Zhejiang Province[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 44(5): 1239–1244 (in Chinese with English abstract).
- Lu Xinzhe, Gu Anqing, Zhang Yanwu, Kang Zhanjun, Chu Xianyao, Hu Xuefeng. 2019. Sources and risk assessment of heavy metal in agricultural soils based on the environmental geochemical baselines[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 56(2): 408–419 (in Chinese with English abstract).
- Luo W X, Ma J W, Khan M A, Liao S Y, Ruan Z B, Liu H, Zhong B, Zhu Y W, Duan L L, Fu L Q, Huang Q Y, Ye Z Q, Liu D. 2020. Cadmium accumulation in rice and its bioavailability in paddy soil with application of silicon fertilizer under different water management regimes[J]. *Soil Use and Management*, 37(2): 299–306.
- Luo Yao, Chen Xiaomin, Liu Wei, Jing Feng, Yu Qingxin, Xu Yanling. 2019. Effects of organic fertilizer addition on soil nutrients and cadmium availability in cadmium-contaminated paddy soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 50(6): 1471–1477 (in Chinese with English abstract).
- Rao Z X, Huang D Y, Wu J S, Zhu Q H, Zhu H H, Xu C, Xiong J, Wang H, Duan M M. 2018. Distribution and availability of cadmium in profile and aggregates of a paddy soil with 30-year fertilization and its impact on Cd accumulation in rice plant[J]. *Environmental Pollution*, 239: 198–204.
- Tang Shiqi, Yang Zheng, Ma Honghong, Guo Fei, Yang Ke, Liu Fei, Peng Min, Li Kuo, Liu Xiujin. 2020. Study on factors affecting soil cadmium bioavailability in soil in karst area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(6): 1221–1229 (in Chinese with English abstract).
- Trojanowski P, Trojanowski J, Antonowicz J. 2010. Lead and cadmium content in human hair in Central Pomerania (Northern Poland)[J]. *Journal of Elementology*, 15(2): 363–384.
- USEPA. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, vol. I: Human Health Evaluation Manual[R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, 15–28.
- Wang Shuang, Li Ronghua, Zhang Zengqiang, Feng Jing, Shen Feng. 2014. Assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazardous in agricultural soils and crops of Tongguan, Shaanxi Province[J]. *China Environmental Science*, 34(9): 2313–2320 (in Chinese with English abstract).
- Wei Xiaoliao, Mou Li, Fu Tianling, Li Xiangying, He Tengbing, He Ji, Teng Lang. 2019. Effects of passivator on Cd absorption and accumulation and yield of rice as affected by its combination[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 56(4): 883–894 (in Chinese with English abstract).
- Wu Jiaqi, Huang Yunxiang, Yin Lichu, Liang Yuwen, Huang Ling, Xiang Yanyan, Shi Qiang. 2020. Effect of long-term straw returning and groundwater level on cadmium accumulation and availability in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(9): 1957–1963 (in Chinese with English abstract).
- Xie Yunhe, Ji Xionghui, Tian Faxiang, Wu Jiamei, Liu Zhaobing, Guang Di. 2017. Effect of passivator on Cd uptaking of rice in different Cd pollution characteristics paddy soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 11(2): 1242–1250 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Jie, Zhu Qihong, Huang Daoyou, Zhu Hanhua, Xu Chao, Wang Shuai, Wang Hui. 2018. Comparison of single extraction methods for assessing Cd availability in paddy soils in South China[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 39(1): 170–177 (in Chinese with English abstract).
- Yan Shihong, Wu Chunfa, Hu Youbiao, Li Zhenxuan, Lu Qingsong, Chen Shu, Yang Quanjun. 2013. Optimization of CaCl₂ extraction of available cadmium in typical soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 29(9): 99–104 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yang, Peng Yemian, Wang Ying, Li Fangbai, Liu Tongxu. 2019. Surface complexation model of Cd in paddy soil and its validation with bioavailability[J]. *Chinese Science Bulletin*, 64(33): 3449–3457 (in Chinese with English abstract).
- Yu H Y, Liu C P, Zhu J S, Li F B, Deng D M, Wang Q, Liu C S. 2016. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J]. *Environmental Pollution*, 209: 38–45.

- Yue Cong, Wang Qunhui, Yuan Li, Liu Yangsheng. 2015. Assessment of heavy metal contaminated soils from the lead-zinc mine by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 51(1): 109-115 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenmin, Jiang Xiaoshan, Wu Ming, Shao Xuexin, Zhou Bin. 2014. Spatial heterogeneity of soil organic carbon on the south coast of Hangzhou Bay[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 51(5): 1087-1095 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ying, Wu Ping, Sun Qingye, Sun Qian, Wang Yu, Wang Shenqiang, Wang Yujun. 2020. Effect of long-term application of biochar on Cd adsorption and bioavailability in farmland soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(5): 1019-1025 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Y T, Liu M D, Guo L, Yang D, He N, Ying B, Wang Y J. 2020. Influence of silicon on cadmium availability and cadmium uptake by rice in acid and alkaline paddy soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 20: 2343-2353.
- Zhu Jinqi, Liao Qilin, Hao Shefeng, Xu Weiwei. 2018. Key Technology to Monitor and Cure and Prevent Soil Pollution in the Farmland[M]. Beijing: Science Press, 162-169 (in Chinese).
- 附中文参考文献**
- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀, 严明书, 张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 47(6): 1625-1636.
- 曹胜, 周卫军, 罗思颖, 周雨舟, 谭洁, 段群涛. 2017. 酸碱度调节剂对稻田土壤中有效态镉的影响研究[J]. *中国农学通报*, 33(30): 97-102.
- 鄂倩, 赵玉杰, 刘潇威, 李志涛, 张闯闯, 孙杨, 周其文, 梁雪峰, 王德华. 2020. 不同土壤镉提取方法预测稻米富集镉性能评估[J]. *农业环境科学学报*, 39(5): 1000-1009.
- 和君强, 刘代欢, 邓林, 常海伟, 秦华, 殷志遥. 2017. 农田土壤镉生物有效性及暴露评估研究进展[J]. *生态毒理学报*, 12(6): 69-82.
- 侯林, 林金兰, 贾彦龙, 邢丹, 孙嘉龙, 宁增平, 江南, 刘小龙, 李廷婷, 王宗虎, 解冉. 2019. 土壤 Cd 生物有效性及其调控措施研究进展[J]. *地球科学前沿*, 9(9): 823-838.
- 黄界颖, 武修远, 佟影影, 曹森, 高越, 杨卉艳. 2020. 小麦秸秆还田量对土壤 Cd 有效性及水稻 Cd 亚细胞分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 39(7): 1503-1511.
- 黄永春, 张长波, 任兴华, 王培培, 王常荣, 刘仲齐. 2020. 土壤和茎基部镉含量对稻米镉污染风险的影响[J]. *农业环境科学学报*, 39(5): 989-999.
- 黄宇, 廖敏, 叶照金, 吕婷. 2017. 两种低镉积累水稻镉含量与土壤镉的剂量-效应关系及调控[J]. *生态与农村环境学报*, 33(8): 748-754.
- 李传飞, 李廷轩, 张锡洲, 余海英, 张路. 2017. 外源镉在几种典型农耕土壤中的稳定化特征[J]. *农业环境科学学报*, 36(1): 85-92.
- 李继宁, 侯红, 魏源, 许亚飞, 李发生. 2013. 株洲市农田土壤重金属生物可给性及其人体健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 26(10): 1139-1146.
- 廖启林, 华明, 金洋, 黄顺生, 朱伯万, 翁志华, 潘永敏. 2009. 江苏省土壤重金属分布特征与污染源初步研究[J]. *中国地质*, 36(5): 1163-1174.
- 廖启林, 刘聪, 蔡玉曼, 朱伯万, 王成, 华明, 金洋. 2013. 江苏典型地区水稻与小麦籽实中元素生物富集系数 (BCF) 初步研究[J]. *中国地质*, 40(1): 330-339.
- 廖启林, 刘聪, 王轶, 金洋, 朱伯万, 任静华, 曹磊. 2015. 水稻吸收 Cd 的地球化学控制因素研究——以苏锡常典型区为例[J]. *中国地质*, 42(5): 1621-1632.
- 刘道荣, 周漪. 2020. 浙西水田土壤镉形态与有效性研究[J]. *物探与化探*, 44(5): 1239-1244.
- 卢新哲, 谷安庆, 张言午, 康占军, 褚先尧, 胡雪峰. 2019. 基于环境地球化学基线的农用地重金属累积特征及其潜在生态危害风险研究[J]. *土壤学报*, 56(2): 408-419.
- 罗遥, 陈效民, 刘巍, 景峰, 喻清鑫, 徐艳玲. 2019. 有机肥添加对镉污染稻田土壤养分及镉有效性的影响[J]. *土壤通报*, 50(6): 1471-1477.
- 唐世琪, 杨峥, 马宏宏, 郭飞, 杨柯, 刘飞, 彭敏, 李括, 刘秀金. 2020. 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*, 39(6): 1221-1229.
- 王爽, 李荣华, 张增强, 冯静, 沈锋. 2014. 陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J]. *中国环境科学*, 34(9): 2313-2320.
- 韦小了, 牟力, 付天岭, 李相楹, 何腾兵, 何季, 滕浪. 2019. 不同钝化剂组合对水稻各部位吸收积累 Cd 及产量的影响[J]. *土壤学报*, 56(4): 883-894.
- 吴佳琪, 黄运湘, 尹力初, 梁玉文, 黄玲, 向艳艳, 施强. 2020. 长期秸秆还田和地下水位对土壤镉积累及有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 39(9): 1957-1963.
- 谢运河, 纪雄辉, 田发祥, 吴家梅, 刘昭兵, 官迪. 2017. 不同 Cd 污染特征稻田施用钝化剂对水稻吸收积累 Cd 的影响[J]. *环境工程学报*, 11(2): 1242-1250.
- 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 朱捍华, 许超, 王帅, 王辉. 2018. 南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J]. *农业现代化研究*, 39(1): 170-177.
- 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 李振炫, 卢青松, 陈树, 杨泉军. 2013. 典型土壤有效态镉 CaCl₂ 提取条件优化研究[J]. *中国农学通报*, 29(9): 99-104.
- 杨阳, 彭叶棉, 王莹, 李芳柏, 刘同旭. 2019. 稻田土壤镉的表面络合模型及其生物有效性验证[J]. *科学通报*, 64(33): 3449-3457.
- 岳聪, 汪群慧, 袁丽, 刘阳生. 2015. TCLP 法评价铅锌尾矿库土壤重金属污染: 浸提剂的选择及其重金属形态的关系[J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 51(1): 109-115.
- 张文敏, 姜小三, 吴明, 邵学新, 周斌. 2014. 杭州湾南岸土壤有机质空间变异性研究[J]. *土壤学报*, 51(5): 1087-1095.
- 张莹, 吴萍, 孙庆业, 孙倩, 汪玉, 王慎强, 王玉军. 2020. 长期施用生物炭对土壤中 Cd 吸附及生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 39(5): 1019-1025.
- 朱锦旗, 廖启林, 郝社锋, 许伟伟. 2018. 耕地污染监测与防治关键技术研究[M]. 北京: 科学出版社, 162-169.