

doi: 10.12029/gc20230620001

赣西地区土壤-水稻系统中重金属Cd元素地球化学特征与健康风险评价

周墨¹,梅丽辉²,刘冰权³,张明¹,唐志敏¹,宗乐丽¹,王尚晓¹,田福金¹,张晓东¹,
张洁¹,牛晓楠¹,黄丁伶⁴

(1.中国地质调查局南京地质调查中心,江苏南京,210016;2.江西省地质局第一地质大队,江西南昌,330200;3.江西省地质调查勘查院基础地质调查所,江西南昌330200;4.中国人民解放军陆军工程大学,江苏南京210007)

提要:【研究目的】重金属元素主要通过食物链进入人体从而影响健康,开展土壤-水稻系统重金属元素地球化学特征研究,对科学管理耕地、保障粮食安全和健康中国战略的实施具有重要意义。【研究方法】系统采集水稻籽实及对应根系土样品129组,通过化学分析获取As、Cd、Hg、Pb、Cr、pH和土壤Cd形态等地球化学数据,采用人体健康风险模型评估研究区健康风险。【研究结果】(1)研究区土壤Cd平均含量为0.49mg/kg,显著高于江西表层土壤背景值,有80件土壤Cd含量高于风险筛选值,占总样本的62%。水稻籽实有57件Cd含量超标,超标率为44%。(2)研究区土壤Cd的污染评价结果与农作物Cd的安全评价结果对应性较差。土壤pH值是主要的影响因素,随着土壤pH升高,土壤中Cd含量增加了2.26倍,但水稻籽实Cd含量降低了4.5倍。(3)土壤中Cd的水溶态、离子交换态和残渣态三种赋存形态对水稻籽实Cd含量具有显著影响,在强酸性土壤环境中,Cd生物有效性增强。(4)人体健康风险评价结果显示研究区儿童的健康风险大于成人,非致癌风险和致癌风险因子主要为Cd。【结论】研究区土壤Cd与水稻籽实Cd含量空间对应性较差,依照现行规范评价,存在一定的误判漏判具有一定的局限性;健康风险评价结果显示研究区存在因水稻Cd摄入引起的人体健康风险。

关键词:土壤-水稻系统;重金属;健康风险;土地质量地球化学调查;农业地质调查工程;赣西地区

创新点:现有标准对研究区重金属Cd评价存在一定的误判和漏判,通过相关性分析、形态学分析等研究方法,查明研究区土壤Cd生物有效性关键影响因素,从人体摄入角度科学评估和识别人体健康风险。

Geochemical characteristics and health risk assessment of heavy metal Cd in soil-rice system in Western Jiangxi Province

ZHOUMo¹, MEI Lihui², Liu Bingquan³, ZHANG Ming¹, TANG Zhimin¹, ZONG Leli¹, WANG Shangxiao¹,
TIAN Fujin¹, ZHANG Xiaodong¹, ZHANG Jie¹, NIU Xiaonan¹, HUANG Dingling⁴

(1.Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu; 2. The First Geological Brigade of Jiangxi Geological Bureau, Nanchang, 330200, Jiangxi; 3. Basic Geological Survey Institute of Jiangxi Geological Survey Institute, Nanchang, 330030, Jiangxi; 4. Army Engineering University of PLA, Nanjing 210007)

Abstract: This paper is the result of land quality geochemical survey engineering.

[Objective] Metal elements mainly enter the human body through the food chain, thus affecting health. Research on the geochemical characterization of heavy metal elements in the soil-rice system is significant for the scientific management of arable land, the guarantee of food security and the implementation of the strategy of a healthy China. **[Methods]** A total of 129 sets of rice seeds and root soil samples were systematically collected, analyzed by chemical analysis to obtain geochemical data such as As, Cd, Hg, Pb, Cr, pH, and soil Cd morphology, thus using the human health risk model to assess the health risk in the study area. **[Results]** (1) The average soil Cd content in

基金项目: 中国地质调查项目 DD20230103, DD20230495, DD20190519, DD20160321 国家自然科学基金项目 42002058 和江西省财政出资地质勘查项目 20240084 联合资助

作者简介: 周墨,男,1989年出生,硕士,工程师,主要从事环境地球化学研究。E-mail: zhoumo407@126.com

通讯作者: 黄丁伶,女,1988年出生,博士,讲师,主要从事岩石学和地球化学研究。E-mail: Huang_dl@126.com

the study area was 0.49 mg/kg, which was significantly higher than the background value of Jiangxi surface soil. There were 80 soil samples Cd content higher than the risk screening value, accounting for 62%. There were 57 rice seeds with excessive Cd content, the rate of exceeding the standard was 44%. (2) The results of the pollution evaluation of soil Cd and safety evaluation of rice seeds Cd in the study area were poorly correlated. Soil pH was the major influencing factor, with soil alkalinity increasing, soil Cd content increased by 2.3 times, but rice seeds Cd content decreased by 4.5 times. (3) The three fugitive forms of water-soluble, exchangeable and residual Cd in the soil had a significant effect on the Cd content of rice seeds, and the bio-efficacy of Cd was enhanced in a strongly acidic soil environment. (4) Children in the study area have greater health risks than adults, with non-carcinogenic and carcinogenic risk factors dominated by the heavy metal Cd. **[Conclusions]** The correlation between soil Cd and rice seeds Cd content in the study area is relatively poor, and there are some limitations of misjudgment and omission according to the current norms; the health risk evaluation results revealed that there is a human health risk caused by rice Cd intake in the study area.

Key words: Soil-rice system; Heavy metal; Health risks; Land quality geochemical survey; Agricultural geological survey engineering; Western Jiangxi region

Highlights: Existing standards for the evaluation of heavy metal Cd in the study area has some misjudgment and omission, through correlation analysis, morphological analysis and other research methods, to identify the key influencing factors of soil Cd biological effectiveness, and the human health risks are scientifically assessed and identified from the perspective of human intake.

About the first author: ZHOU Mo, male, born in 1989, master, engineer, mainly engaged in the research of environmental geochemistry; E-mail: zhoumo407@126.com.

Corresponding author: HUANG Dingling, female, born in 1988, doctor, lecturer, mainly engaged in the research of Lithology and Geochemistry; E-mail: Huang_dl@126.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20230103, No.DD20230495, No.DD20190519, No.DD20160321), the National Natural Science Foundation of China (No.42002058) and Jiangxi Province financially funded geological survey project (No.20240084).

1 引言

土壤是重要的自然资源之一,随着农业的现代化发展,我国农田土壤重金属污染问题日益突出。重金属 Cd 一直是我国农业用地的主要污染物之一,特别是我国南方地区,耕地土壤 Cd 污染尤为严重,对我国的食品安全和公众健康构成严重威胁。据统计,我国约有 2.786×10^5 ha 农田受到严重的 Cd 污染,每年生产的 Cd 超标农产品约 7.3×10^8 t (Liu et al., 2015; Wang et al., 2019)。与其他几种重金属元素相比,重金属 Cd 更容易被植物从土壤中吸收,迁移转化速率高 (Cao et al., 2010; Tang et al., 2019)。水稻是我国的主要粮食作物,产量居世界第二位,在我国居民粮食消费结构中占有举足轻重的地位。已有研究证明,水稻对重金属 Cd 的富集能力较强,极易造成稻米中 Cd 含量超标 (陈岭啸等, 2011; 郑海满等, 2017; Deng et al., 2019)。通过食物摄入是大多数人群接触重金属 Cd 的主要途径 (Yu et al., 2017; 刘冰等, 2021)。当人体摄入过量 Cd 会造成贫血、肝损害、肺水肿、骨痛病、肾功能紊乱等疾病发生,甚至诱发癌症 (Chaney, et al., 2004; Zhang, et al., 2014; Zhang, et al., 2017)。因此,在提高水稻产量的同时,保障水稻的安全性及其品质显得尤为重要。近年来,土壤-水稻系统中 Cd 等重金属的污染及对人体健康风险受到了国内外学者的广泛关注 (郑雄伟等, 2016; Mao et al., 2019; 马宏宏等, 2021; 刘同等, 2022; 杨琼等, 2022)。

我国现行的土壤环境质量标准 (GB15618-2018) 是判断耕地土壤是否能够作为安全生产的重要依据,但该标准在部分地区往往存在一定的局限性。已有学者研究发现,在 Cd 地质高背景地区土壤 Cd 含量较高,但并未有大面积的水稻超标 (Wen et al., 2020; 杨琼等, 2021),在土壤 Cd 含量较低的地区,也存在水稻 Cd 超标的现象 (刘才泽等, 2022)。因此,重金属 Cd 的生物有效性研究至关重要。土壤-水稻这一复杂系统中水稻 Cd 生物受土壤元素含量、形态、pH、有机质含量、Eh 等诸多因素的综合影响, Cd 在土壤中各形态之间随着环境条件变化而相互转化 (Zong et al., 2016; 喻华等, 2017; 刘道荣等, 2020)。盲目的使用国家标准进行耕地分类管理,势必会造成土地资源的浪费,也无法起到保障粮食安全的作用。人体健康

风险评估是一种识别健康风险的有效工具。1998年由美国环保署（USEPA）正式颁布《生态风险评价指南》，建立了以风险度作为评价指标，将环境污染因子与人体健康有机结合起来，从人体对污染物的摄入，定量地评价有害污染物对人体健康危害的概率的方法。目前，该方法被广泛使用评价重金属元素对人体健康风险（Zheng et al., 2007; 宗庆霞等, 2017; Mao et al., 2019; 王昌宇等, 2021）。

本研究以赣西地区土壤和水稻籽实为研究对象，依据中国地质调查局 1:5 万土地质量地球化学调查获取的水稻籽实和根系土重金属元素数据，研究赣西地区土壤-水稻系统中重金属镉元素地球化学特征及其影响因素，评价重金属元素对人体的健康风险。

2 材料与方法

2.1 研究区概况

研究区地处江西省西部，位于萍乡市芦溪县、上栗县，常驻人口约 83.49 万，芦溪县 31.13 万，上栗县 52.36 万。研究区地貌主要以丘陵为主，山地、丘陵和盆地错综分布，武功山脉绵亘于芦溪县南部。地势整体呈现南北高，中部低的分布特征。气候属典型亚热带湿润季风气候，四季分明，年平均气温是 17 °C，年均降水量 1600 mm 左右，无霜期 240 ~ 270 天。研究区纵跨扬子板块及华夏板块，分属钦杭结合带及华南造山带。区内地层发育齐全，地质构造复杂，岩浆活动强烈。境内地层除寒武系、奥陶系、志留系、第三系地层外，其余从早古生界至新生界的地层均有出露。区内岩浆活动剧烈，花岗岩岩体出露面积较大，主要为早志留世付坊序列、早志留世万洋山序列和晚侏罗世西华山序列，其岩性分别为片麻状中细粒斑状(含斑)黑云二长花、中粒斑状黑云母二长花岗岩和中细粒含斑黑云母二长花岗岩。研究区内土壤类型以红壤为主，其次为水稻土、黄红壤。其中红壤面积最大，水稻土次之，主要分布在平原及沟谷中。土地利用类型主要分为水田、旱地、乔木林地、灌木林地、其他林地、草地、建筑用地等，其中水田种植面积为 42.53 万亩，芦溪县和上栗县为 20.23 万亩何 22.5 万亩。境内矿产资源丰富，以煤和瓷土为主。

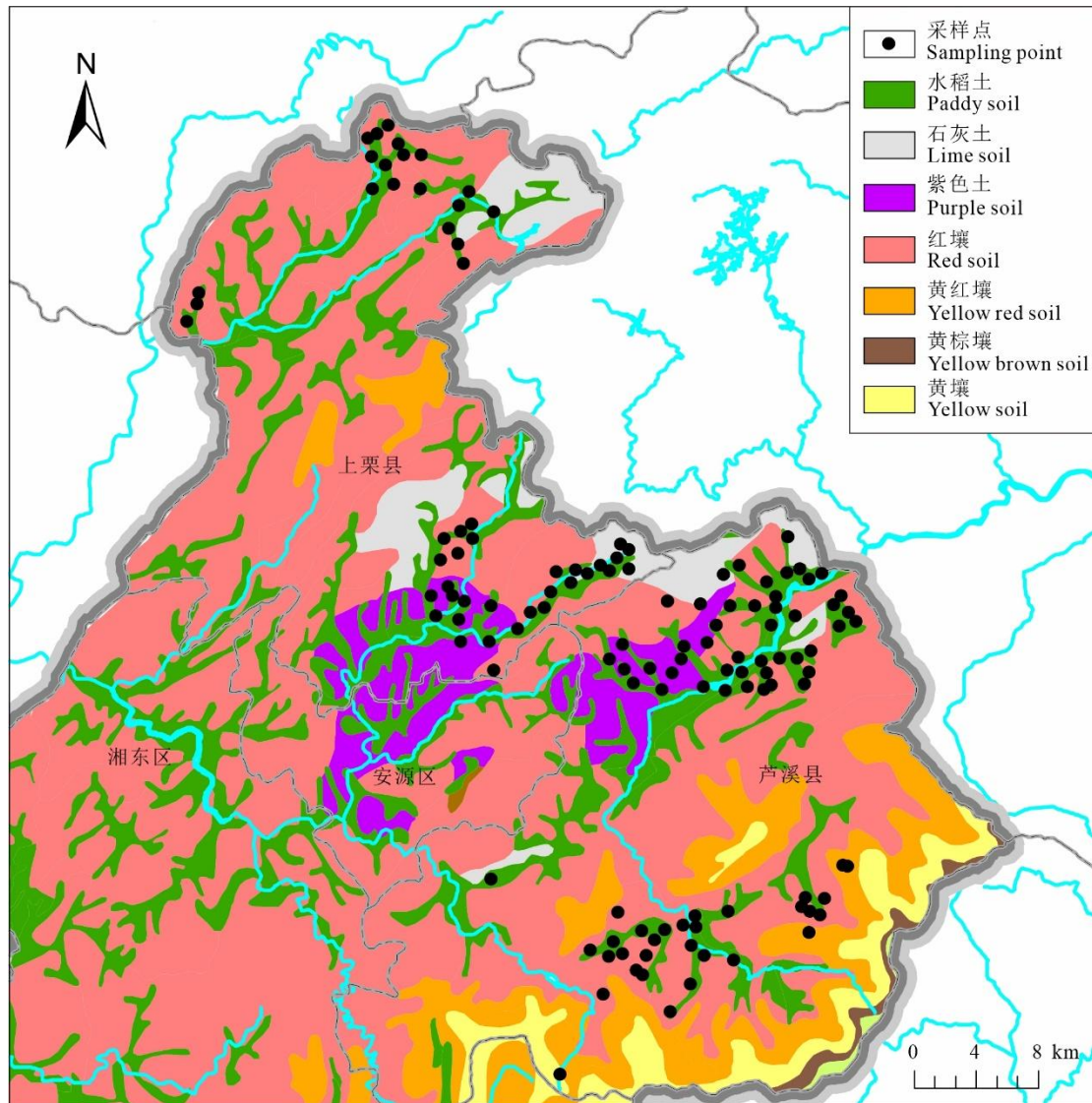


图 1 研究区采样点位分布图

Fig.1 Distribution of sampling locations within the study area

2.2 样品采集与处理方法

依据中国地质调查局行业技术标准《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T0295-2016), 在水稻成熟期采集水稻籽实及相同点位根系土。采用手持 GPS 定位, 样品采集时避开明显的污染区域。以 $1 \sim 2\text{m}^2$ 为一个采样单元采集水稻稻穗, 每件样品由 3~5 个子样本混合采集 300g 水稻籽实。将水稻稻穗剪下放进干净网兜, 用自来水仔细冲洗水稻籽实, 然后用去离子水清洗, 随后在 60°C 以下干燥至恒重。然后进行脱粒, 去除表壳和杂物, 再使用玛瑙研钵磨成细碎的粉末 ($<0.25\text{mm}$), 混合均匀后以供进一步化学分析。

将采集水稻籽实的植株连根拔起后, 取水稻植株根系土壤, 取样深度为 $0 \sim 20\text{cm}$, 3~5 子样点混合成一件。土壤样品剔除根系、碎片和石头后, 在阴凉处彻底风干。使用木棍压碎样品, 直至全部通过 2mm (10 目) 孔径筛。过筛后土壤样品保留 300g 送至实验室用于分析测试。

2.3 样品分析方法

样品分析测试单位为国土资源部南昌矿产资源监督检测中心。土壤 pH 值采用离子选择性电极法 (SE) 测定。Cd、Cr 采用电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 测试, Hg、As 采用

原子荧光光谱法 (AFS) 测试。土壤 Cd 形态分析采用分步提取法, 分别用水、氯化镁溶液、醋酸钠溶液、焦磷酸钠溶液、盐酸羟胺-盐酸溶液、过氧化氢-硝酸溶液, 提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态, 采用电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 测定 Cd 各个形态含量。水稻籽实脱壳磨碎后, 经微波消解, Cd、Cr、Pb 采用电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 测试, Hg、As 采用原子荧光光谱法 (AFS) 测试。本次土壤样品、水稻籽实样品分析测试采用国家标准物质和内外重复样品验证分析的准确性和精密度, 分析测试方法、检出限、样品分析准确度水平均符合《生态地球化学评价样品分析方法和技术要求》(DD2005-03) 和《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T0295-2016) 的质量要求。

2.4 健康风险评价方法

本研究以美国环境保护署提出的健康风险评价模型 (USEPA, 1989, 1996, 2002) 为基础, 结合研究区水稻和根系土调查实测数据, 综合当地居民重金属元素日均摄入量, 评估研究区耕地土壤-水稻籽实系统中重金属对人体的健康风险。因研究区内居民主食主要为稻米, 因此本文食物暴露途径主要考虑水稻的摄入探讨研究区的致癌风险及非致癌风险。当地居民通过摄入水稻接触重金属元素日摄入量 CDI (mg/kgday) 通过公式 (1) 计算: 其中 C 是水稻籽实中的重金属浓度 (mg/kg), IR 是水稻籽实的日摄入量 (千克/天), EF 是曝光频率 (天/每年), ED 是曝露时间 (年), BW 是暴露个人的体重 (kg), AT 为平均作用时间 (天)。在本研究中, AT=ED×365 天, 成年人平均寿命 ED 为 72 年, 平均体重 BW 成人是 61.75kg, 儿童是 32.75kg。IR 成人每天摄入 0.328mg/天, 儿童为 0.198mg/天 (Mao et al., 2019; 周墨等, 2021)。

$$CDI = \frac{C_i \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

$$HQ_i = \frac{CDI_i}{RfD_i} \quad (2)$$

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (3)$$

HQ 表示某种重金属元素的非致癌风险, HI 表示综合非致癌风险。通过公式 (2) 和 (3) 计算: 其中 RfDo 为特定金属的参考剂量: Cd 为 0.001mg/kg d、Cr 为 0.003 mg/kg d、Hg 为 0.0003mg/kg d、Pb 为 0.004mg/kg d (US EPA, 2011)。如果 HI>1, 认为可能会对人造成健康影响, 存在得慢性疾病的风险。如果 HI<1, 可认为产生的人体健康风险较小或可忽略不计。

$$Risk_i = ADI \times SF_i \quad (4)$$

$$TRisk = \sum_{i=1}^n Risk_i \quad (5)$$

致癌风险与癌症斜率因子 (SF) (kg d/mg) 相关。单个重金属的致癌风险可以用公式 (4) 计算, 综合致癌风险是用公式 (5) 计算: 癌症斜率因子 As 为 1.5, Cr 为 0.5, Pb 为 0.0085, Cd 为 15 (USEPA, 2011)。当 TRISK 或者 RISK 小于 1×10^{-6} 时, 致癌风险可忽略不计, 当 TRISK 介于 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$, 表明致癌风险处于可接受水平, 而当 TRISK > 1×10^{-4} 则认为风险达到不可接受的水平, 应当采取措施降低风险。

2.5 数据处理

本文相关图件采用 ArcGIS 10.8 (ESRI 公司, 美国) 和 CorelDRAW 2021(Corel 公司, 加拿大)和 Origin 2021 软件(OriginLab 公司, 美国)绘制完成, 数据结果采用 Microsoft Office Excel 2013 软件(Microsoft, 美国)和 SPSS 22 软件(IBM 公司, 美国)进行统计分析。

3 结果与讨论

3.1 土壤和水稻中重金属的含量特征

研究区土壤偏酸性, 土壤 pH 平均值为 5.88, 中位数为 5.80, 变化范围介于 4.73~7.75, 变异系数为 12%。除 As 元素, 土壤中 Cd、Cr、Hg、Pb 四种重金属元素的平均含量均高于江西表层土壤地球化学参数 (0-20cm), 其中土壤 Cd 平均含量为 0.49mg/kg, 是江西表层土壤地球化学参数的 2.39 倍 (表 1)。根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB15618-2018)中规定的风险筛选值和风险管制值对研究区土壤中重金属进行评价。结果显示, 研究区无超过污染风险管制值样品。Cr、Hg、Pb、As 污染风险较低, 仅 3 件样品 Hg 含量高于风险筛选值。但土壤 Cd 存在一定的污染风险, 有 80 件土壤 Cd 元素含量高于风险筛选值, 占总样本数量的 62%。

研究区水稻籽实重金属含量统计结果见表 1。水稻籽实中 Cd 元素的含量最高, 平均含量为 0.24 mg/kg, 含量范围介于 0.01 ~ 0.91 mg/kg。Cr、Hg、Pb 和 As 平均含量依次为 0.23 mg/kg、0.004 mg/kg、0.09 mg/kg 和 0.07 mg/kg, 无论哪种重金属元素, 均表现出高变异的特征, 变异系数均高于 50 %。本研究依据《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB2762-2022)对水稻籽实重金属含量进行评价。129 件水稻籽实 Cd、Pb 和 As 的超标件数分别为 57 件、4 件和 2 件。水稻籽实中 Cd 的超标最高, 超标率为 44 %, 说明研究区由 Cd 元素引起的水稻粮食安全问题最为严重。已有研究表明水稻对 Cd 具有较强的富集能力, 我国南方其他地区也发现水稻高 Cd 的现象(Wen et al., 2020; 杨琼等, 2021; 刘才泽等, 2022)。水稻作为研究区最主要的粮食作物, 存在一定因水稻 Cd 含量超标而引起的健康风险问题。

表 1 土壤中重金属元素含量描述统计表 mg/kg (N=129)

Table 1 Descriptive basic statistics of metal concentrations in paddy soil mg/kg (N=129)

		Cd	Cr	Hg	Pb	As	pH
土壤	平均值	0.49	75.69	0.188	40.06	8.79	5.88
	中位数	0.46	73.20	0.170	38.40	8.79	5.80
	最小值	0.16	21.40	0.028	26.00	0.90	4.73
	最大值	1.26	187.70	0.990	97.20	22.00	7.75
	标准偏差	0.21	22.44	0.108	8.54	4.52	0.73
	CV%	42.87	29.65	57.18	21.31	51.41	12.37
	江西表层土壤地球化学参数 ^a	0.205	63	0.065	34	9.5	
超筛选值个数	80	0	3	0	0		
水稻 籽实		Cd	Cr	Hg	Pb	无机 As	
	平均值	0.24	0.23	0.004	0.09	0.07	
	中位数	0.18	0.21	0.003	0.08	0.06	
	最小值	0.01	0.08	0.000	0.04	0.01	
	最大值	0.91	0.83	0.018	0.72	0.21	
	标准偏差	0.21	0.14	0.002	0.09	0.05	
	CV%	87.67	59.09	65.74	96.69	68.67	
中国食品安全标准 ^b	0.2	1.0	0.02	0.2	0.2		

注: a 侯青叶等, 中国土壤地球化学参数, 地质出版社, 2020 年;

b 食品安全国家标准食品中污染物限量 (GB 2762-2022)。

3.2 土壤-水稻籽实重金属 Cd 元素的对应关系

进一步研究发现, 研究区土壤 Cd 的污染评价结果与农作物 Cd 的安全评价结果存在一定的差异, 其对应性较差。由表 2 可知, 本次研究有 41 件土壤 Cd 含量低于筛选值, 88 件土壤 Cd 含量是高于筛选值, 低于管制值。共 57 件水稻籽实 Cd 含量超标, 其中 14 件对应的土壤 Cd 含量低于风险筛选值, 43 件对应的土壤 Cd 含量高于风险筛选值但低于管制值。一般认为当土壤 Cd 含量低于风险筛选值时是清洁的土壤, 但研究区土壤 Cd 低于筛选值时水稻籽实 Cd 的超标率也达到 34.15%, 同时当土壤 Cd 含量高于筛选值, 低于管制值时, 有 53.41% 的水稻籽实 Cd 含量是符合《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB2762-2022) 规定的界限值。在我国洞庭湖区、川东北区、辽河流域也发现土壤 Cd 含量与水稻 Cd 含量对应不一致的现象 (余涛等,2008;刘才泽等, 2022; 成杭新等,2012)。说明仅依照规范评价, 存在一定的误判漏判现象, 无法准确达到保护粮食安全生产和保障人体健康, 在指导水稻安全种植工作中具有一定的局限性。

表 2 土壤与对应水稻籽实 Cd 超标率统计

Table 2 Statistics of cadmium content exceeding standard in soil and rice seeds

土壤Cd分级	土壤件数/个	对应水稻籽实Cd超标数/个	相对超标率%
低于筛选值	41	14	34.15
高于筛选值, 低于管制值	88	43	46.59

由于研究区水稻籽实 Cd 超标问题较为严重, 本文主要对 Cd 进行进一步深入讨论。通过土壤 Cd 含量、pH 值与水稻籽实 Cd 含量对应关系图 (图 2) 可以明显看出, 水稻籽实 Cd 高含量样点集中分布于土壤 pH 值较低的酸性土壤中。进一步统计研究区不同土壤 pH 区间, 土壤 Cd 和水稻籽实 Cd 含量与超标率发现 (图 3), 随着土壤 pH 值增加, 土壤 Cd 含量与水稻籽实 Cd 含量的变化趋势相反, 土壤 Cd 含量随 pH 值增加而增加, 而水稻籽实 Cd 含量随着土壤酸性减弱逐渐降低。当土壤 pH 值低于 5.50 时, 土壤 Cd 平均含量为 0.383 mg/kg, 水稻籽实 Cd 平均含量为 0.298mg/kg, 土壤 pH 值介于 5.50 ~ 6.50 之间时, 土壤 Cd 平均含量增加至 0.509 mg/kg, 水稻籽实 Cd 平均含量轻微降低, 为 0.267 mg/kg。土壤 pH 值介于 6.50 ~ 7.50 之间时, 土壤 Cd 平均含量增加至 0.600 mg/kg, 水稻籽实中 Cd 平均含量出现显著降低, 为 0.056 mg/kg。pH 值大于 7.5 时, 土壤中平均含量高达 0.868mg/kg, 水稻籽实含量仅为 0.066 mg/kg。随着土壤 pH 值得不断增加, 土壤 Cd 的平均含量增加了 2.26 倍, 但水稻籽实中 Cd 的含量降低了 4.5 倍。水稻籽实的超标率由 58.7 %降低至 0, 与水稻超标率变化相比, 土壤 Cd 高于筛选值比例下降并不显著, 在土壤 pH 值大于 7.50 时还出现一定的上升。

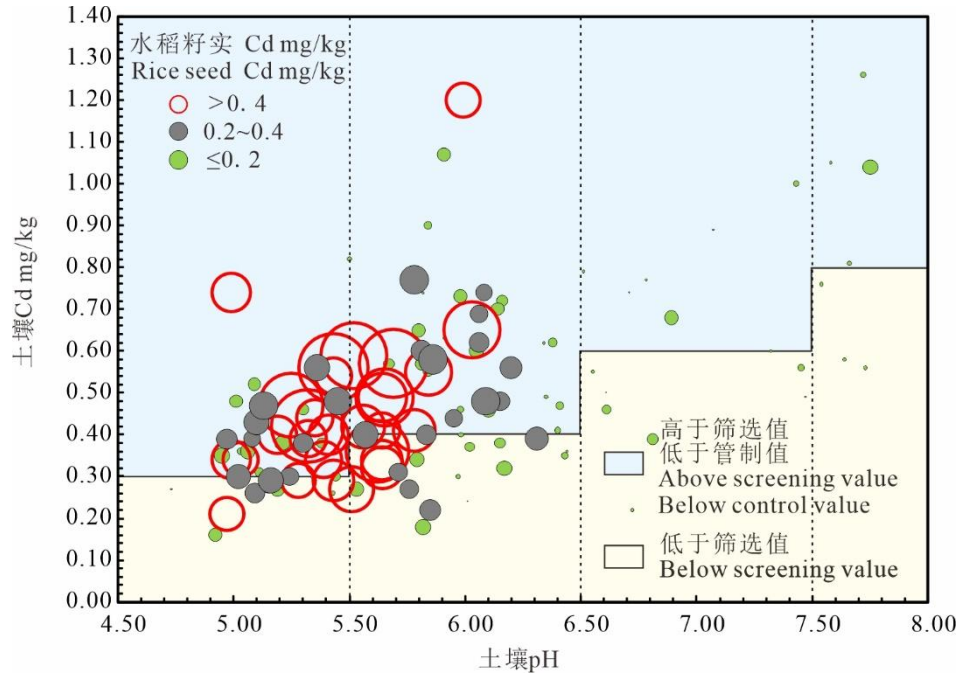


图2 土壤 pH、Cd 含量与水稻籽实 Cd 含量关系图

Fig2 Relationship between soil pH and cadmium accumulation in rice seeds

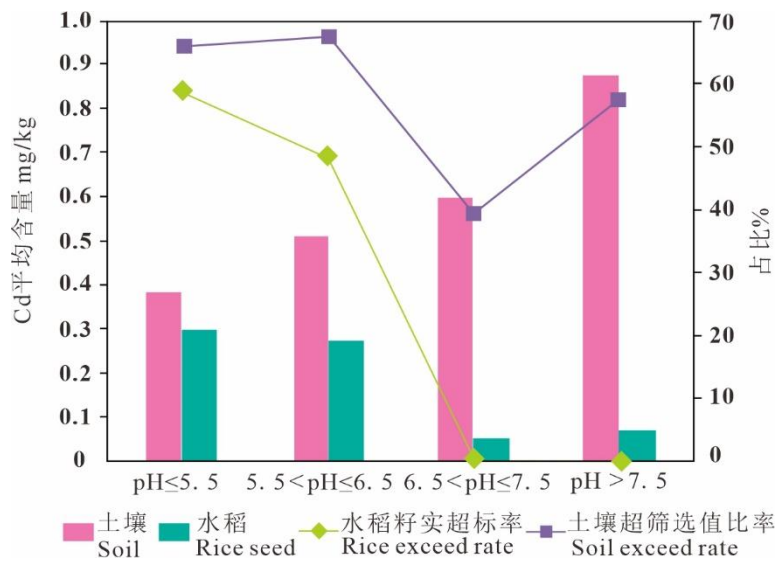


图3 研究区土壤和水稻籽实中 Cd 含量分布情况

Fig3 Distribution of Cd content in soil and rice seeds in the study area

3.3 土壤 Cd 形态分布特征

土壤 Cd 元素赋存形态与其生物有效性密切相关，当土壤理化性质发生变化时，各形态间能相互转化，不同的形态分布决定了 Cd 的活动性和生物有效性 (韩春梅等, 2005; Deng et al., 2019; 刘道荣等, 2020)。采用连续提取法，对根系土壤样品中 Cd 及水溶态 (F1)、离子交换态 (F2)、碳酸盐结合态 (F3)、腐殖酸结合态 (F4)、铁锰氧化物结合态 (F5)、强有机结合态 (F6) 和残渣态 (F7) 七种不同形态 Cd 的含量进行测定。结果表明：残渣态是研究区土壤 Cd 最主要存在形式，所占比例 35.54%。其他形态由多致少依次为腐殖酸结合态

(16.92%)>碳酸盐结合态(14.91%)>离子交换态(13.53%)>铁锰氧化物结合态(13.26%)>强有机质结合态(5.43)>水溶态(0.4%)。按土壤酸碱度分别统计了强酸性(pH≤5.5)、酸性(5.5<pH≤6.5)、中性(6.5<pH≤7.5)、碱性(pH>7.5)土壤中Cd元素形态的变化。结果显示在强酸条件下,水溶态Cd的占比最高,但总体上水溶态Cd占比相对较低,均小于1%。离子交换态Cd在强酸性土壤中占比最高,为17.38%,随着土壤碱性增强,离子交换态Cd的占比逐渐降低。碳酸盐结合态Cd变化相对较为复杂,对土壤环境条件特别是pH值最敏感,当土壤pH值下降时易重新释放出来而进入环境中,相反,pH值升高有利于碳酸盐的生成。研究区土壤碳酸盐结合态Cd随着土壤碱性增强,比例逐渐降低,但当pH>7.5时,碳酸盐结合态占比明显增加,占比为18.47%。腐殖酸结合态Cd与碳酸盐结合态Cd变化趋势基本一致。铁锰结合态Cd在中性环境中占比最高,强有机结合态在酸性环境中占比最高。残渣态Cd随着碱性增强而增加,当pH>7.5时所占比例出现一定的下降(图4)。

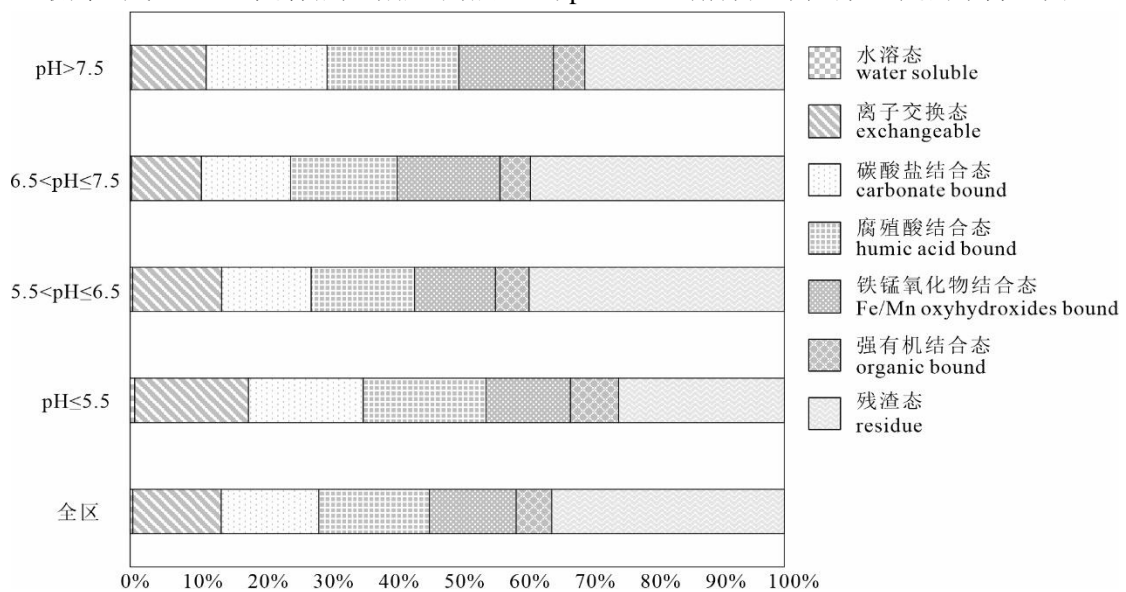


图4 土壤中不同形态Cd的分布特征

Fig4 Distribution of various forms of cadmium in soil

普遍认为,水溶态Cd、离子交换态Cd和碳酸盐结合态Cd一般被认为是容易被植物吸收利用的形态,腐殖酸结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd和强有机结合态Cd一般情况难以被植物所吸收利用,而残渣态Cd是指能够稳定存在于土壤环境中,基本不因土壤环境的改变而改变,残渣态Cd不会进入植物体中,被生物吸收利用(钟晓兰等,2009;Wen et al.,2020;刘道荣等,2020)。通过相关性分析(表3),研究区水稻籽实Cd含量与水溶态Cd(F1)、离子交换态Cd(F2)呈极显著正相关关系,相关系数分别为0.440和0.304,与残渣态Cd(F7)呈极显著负相关关系,相关系数为-0.356,与其他形态Cd相关性不显著。水稻籽实Cd与土壤pH值呈显著负相关关系,相关系数为-0.468。总体而言,土壤中Cd的水溶态、离子交换态和残渣态三种赋存形态对水稻籽实Cd含量具有显著影响。随着土壤pH值增加,研究区土壤Cd离子交换态和水溶态的占比降低,残渣态占比增加,说明在强酸性土壤环境中,Cd生物有效性增强。

表3 水稻籽实Cd含量与土壤pH值、土壤Cd形态的相关性

Table 3 Correlation of rice seeds cadmium content with soil pH and cadmium forms in soil

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	土壤Cd	pH
水稻籽实Cd	0.440**	0.304**	0.092	0.079	-0.077	0.252*	-0.356**	-0.134	-0.468**

*在0.05级别(双尾),相关性显著;**在0.01级别(双尾),相关性显著

3.4 人体健康风险评价

健康风险评价的目标为人体,通过评价科学评估人体出现疾病、伤残等造成健康损害的可能性,相较于其他评价方法,人体健康风险评价更适用于与人类活动密切的农田生态系统。土壤重金属虽然可以通过皮肤和呼吸等暴露方式进入人体,但是其摄入量远低于经食物摄入的量,最常见的暴露途径为土壤-农作物-人体。由于当地居民主要以水稻为主要食物,因此本文食物暴露途径主要考虑水稻籽实的摄入。根据研究区水稻籽实及其根系土数据和相关参数,评估研究区耕地土壤-水稻籽实系统中重金属元素对人体的健康风险,在重金属元素日均摄入量分析的基础上,进一步探讨研究区的致癌风险及非致癌风险。

研究区非致癌风险评价结果显示儿童的风险性要高于成人,不同重金属元素非致癌风险(HQ)平均值依次为 Cd>Pb>Hg>As>Cr,仅 Cd 的非致癌风险指数超过 1,儿童高于成人,儿童和成人的非致癌风险指数分别为 1.453 和 1.276。儿童和成人总非致癌风险(HI)平均值分别为 2.577 和 1.458。从非致癌风险指数平均值组成上看,Cd 的贡献占到 87.53%,说明研究区是存在通过食用水稻籽实引起的慢性病的风险,Cd 是影响研究区非致癌风险的最主要因子。由于目前只有 As、Cd、Cr 和 Pb 的致癌风险值,因此本次只计算这 4 种元素的致癌风险。通常认为,致癌风险指数 $>10^{-4}$ 时,可能存在一定的致癌风险;介于 $10^{-6}\sim 10^{-4}$ 时,表明存在一定的致癌风险,但在可接受的范围内;当致癌风险指数 $<10^{-6}$ 时,没有致癌风险。由表 3 可知,研究区总致癌风险指数(TRISK)成人低于儿童,成人和儿童的平均值分别为 1.97×10^{-2} 和 2.24×10^{-2} 。四种重金属元素的成人的致癌风险指数平均值由大到小为 Cd(1.91×10^{-2})>As(7.43×10^{-4})>Cr(5.61×10^{-4})>Pb(3.60×10^{-6})。儿童的致癌风险指数平均值由大到小为 Cd(2.18×10^{-2})>As(8.46×10^{-4})>Cr(6.38×10^{-4})>Pb(4.09×10^{-6})。研究区存在一定的致癌风险,其中 Cd 也是最主要的风险因子。

表 4 非致癌风险和致癌健康风险指数

Table4 Non-carcinogenic risk and carcinogenic health risk index

	非致癌风险指数			致癌风险指数		
	范围	平均值		范围	平均值	
成人	HQ-As	0.002-0.0404	0.010	RISK-As	1.20×10^{-4} - 3.03×10^{-3}	7.43×10^{-4}
	HQ-Cd	0.048-4.82	1.276	RISK-Cd	7.17×10^{-4} - 7.23×10^{-2}	1.91×10^{-2}
	HQ-Cr	0.001-0.003	0.001	RISK-Cr	2.10×10^{-4} - 2.19×10^{-3}	5.61×10^{-4}
	HQ-Hg	0.020-0.315	0.065	-	-	-
	HQ-Pb	0.033-0.958	0.106	RISK-Pb	1.13×10^{-6} - 3.26×10^{-5}	3.60×10^{-6}
	HI	0.157-5.025	1.458	TRISK	1.12×10^{-3} - 7.32×10^{-2}	1.97×10^{-2}
儿童	HQ-As	0.002-0.046	0.011	RISK-As	1.36×10^{-4} - 3.45×10^{-3}	8.46×10^{-4}
	HQ-Cd	0.054-5.490	1.453	RISK-Cd	8.16×10^{-4} - 8.24×10^{-2}	2.18×10^{-2}
	HQ-Cr	0.0001-0.003	0.001	RISK-Cr	2.39×10^{-4} - 2.49×10^{-3}	6.38×10^{-4}
	HQ-Hg	0.022-0.359	0.075	-	-	-
	HQ-Pb	0.0378-1.090	0.120	RISK-Pb	1.29×10^{-6} - 3.7×10^{-5}	4.09×10^{-6}
	HI	0.776-6.689	2.577	TRISK	1.27×10^{-3} - 8.34×10^{-2}	2.24×10^{-2}

4 结论

(1) 研究区土壤 Cd 平均含量为 0.49mg/kg,显著高于江西省表层土壤背景值。有 80 件土壤 Cd 含量高于风险筛选值,占总样本的 62%,57 件水稻籽实 Cd 超标,超标率为 44%。

(2) 研究区土壤 Cd 的污染评价结果与水稻籽实 Cd 的安全评价结果应性较差。依照现有规范评价,存在一定的误判漏判现象,无法准确达到保护粮食安全生产和保障人体健康,在指导水稻安全种植工作中具有一定的局限性。土壤 pH 值是主要的影响因素,随着土壤碱性增强,土壤中 Cd 含量增加了 2.3 倍,水稻籽实 Cd 含量降低了 4.5 倍。

(3) 研究区土壤中各形态 Cd 的含量特征表现为:残渣态(35.54%)>腐殖酸结合态

(16.92%)>碳酸盐结合态(14.91%)>离子交换态(13.53%)>铁锰氧化物结合态(13.26%)>强有机质结合态(5.43)>水溶态(0.4%)。相关性分析结果显示,土壤中水溶态 Cd、离子交换态 Cd 和残渣态 Cd 三种赋存形态对水稻籽实 Cd 含量具显著的影响。在强酸性土壤环境中, Cd 生物有效性增强。

(4) 人体健康风险评价结果显示儿童的风险大于成人,非致癌风险和致癌风险因子主要为 Cd。Cd 不仅是超标元素而且对生态和人体健康具有较高的健康风险,应进一步加强研究区内重金属 Cd 的调查和研究工作,保障粮食安全。

References

Cheng Hangxin, Yang Xiaobo, Li Kuo, Liu Fei, Yang Ke, Nie Haifeng, Peng Min, Zhao Chuandong, Liu Yinghan. 2012. Geochemical early warning for soil acidification and its adverse biological effect of Cd in rice and maize seeds in the catchment area of Liaohe, Liaoning Province[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 42 (6) : 1889-1895 (in Chinese with English abstract).

Cao Hongbin, Chen Jianjiang, Zhang Jun, Zhang Hui, Qiao Li, Men Yi. 2010. Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China[J]. Journal of Environment Sciences, 22(11): 1792-1799.

Chen Lingxiao, Song Yinxian, Yuan Xuyin, Yang Zhongfang, Chen Yang, Chen Jun, Ji Junfeng. 2011. Distribution of Cd and impact factors on the migration in Soil-rice system in typical area of Yangtze river delta region[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 33(3): 288-295 (in Chinese with English abstract).

Deng Siwei, Yu Jiang, Wang Yating, Xieshiqian, Ran Zongxin, Wei Wei. 2019. Distribution, transfer, and time-dependent variation of Cd in soil-rice system: A case study in the Chengdu plain, Southwest China[J]. Soil and Tillage Research, 195: 104367.

Han Chummei, Wang Linshan, Gong Zongqiang, Xu Huaxia. 2005. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 24(12): 1499-1502 (in Chinese with English abstract).

Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, Xia Xueqi, Cheng Hangxin, Zhou Guohua. 2020. Soil geochemical dataset of China[M], Beijing: Geological Publishing House, 2630-2633.

Liu Feng, Liu Xiangnan, Ding Chao, Wu Ling. 2015. The dynamic simulation of rice growth parameters under cadmium stress with the assimilation of multi-period spectral indices and crop model[J]. Field Crops Research, 183: 225-234.

Liu Bing, Wang Yi, Zhu Yanjie, Zhao Yunxia, Wang Shuo. 2021. Risk Assessment about the Dietary Intake of Heavy Metals in Aquatic Products[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 21(7): 268-275 (in Chinese with English abstract).

Liu Tong, Liu Chuanpeng, Deng Jun, Kang Pengyu, Wang Kaikai, Zhao Yuyan. 2022. Ecological health risk assessment of soil heavy metals in eastern Yinan County, Shandong Province[J]. Geology in China, 49(5): 1497-1508 (in Chinese with English abstract).

Liu Caize, Wang Yonghua, Zhao Jin, Zeng Qinqin, Lei Fenghua. 2022. Assessment of cadmium accumulation in rice and risk on human health in the northeast Sichuan Province[J]. Geology in China, 49(3): 695-705 (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).

Mao Changping, Song Yinxian, Chen Lingxiao, Ji Junfeng, Li Jizhou, Yuan Xuyin, Yang Zhongfang, Godwin A. Ayoko, Ray L. Frost, Frederick Theiss. 2019. Human health risks of heavy metals in paddy rice based on transfer characteristics of heavy metals from soil to rice[J]. *Catena*, 175: 339-348.

Qie Haiman, Wen Bangyong, Wang Jiqiang, Zhou Qiangqiang, Liu Bingquan. 2017. Safety evaluation of heavy metal contents in selenium-rich soil in the Zishan area, Ganzhou, Jiangxi Province[J]. *East China Geology*, 38(3): 234-240 (in Chinese with English abstract).

Tang Lin, Deng Sihan, Tan Di, Long Jiumei, Lei Ming. 2019. Heavy metal distribution, translocation, and human health risk assessment in the soil-rice system around Dongting Lake area, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(17): 17655-17665.

US EPA. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual[M]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

US EPA. 1996. Soil screening guidance: Technical background document [M]. Washington D. C.: U.S. Environmental Protection Agency.

US EPA. 2002. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites[M]. Washington D. C.: U.S. Environmental Protection Agency.

US EPA. 2011. Exposure Factors Handbook[M]. Washington D. C.: U.S. Environmental Protection Agency.

Wang Changyu, Zhang Surong, Liu Jihong, Xing Yi, Li Mingze, Liu Qingxue. 2021. Pollution level and risk assessment of heavy metals in a metalsmelting area of Xiong'an New District[J]. *Geology in China*, 48(6): 1697-1709 (in Chinese with English abstract).

Wang Peng, Chen Hongping, Kopittke Peter.M, Zhao Fangjie. 2019. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety[J]. *Environmental Pollution*, 249: 1038-1048.

Wen Yubo, Li Wei, Yang Zhongfang, Zhuo Xiaoxiong, Guan Dongxing, Song Yinxian, Guo Chao, Ji Junfeng. 2020. 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*, 258: 113645.

Yang Qiong, Yang Zhongfang, Liu Xu, Yu Tao, Wang Lei, Wu Tiansheng, Zhang Qizuan, Ji Junfeng. 2022. Transfer characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice system in typical acid magmatic rock area with low geochemical background of Guangxi[J]. *East China Geology*, 43(1): 49-60 (in Chinese with English abstract).

Yang Qiong, Yang Zhongfang, Zhang Qizuan, Liu Xu, Zhuo Xiaoxiong, Wu Tiansheng, Wang Lei, Wei Xueji, Ji Junfeng. 2021. Ecological risk assessment of Cd and other heavy metals in soil-rice system in the karst areas with high geochemical background of Guangxi, China[J]. *Science China Earth Sciences*, 64(7): 1126-1139 (in Chinese with English abstract).

Yu Guoguang, Zheng Weiran, Wang Wen, Dai Fen, Zhang Zhiheng, Yuan Yuwei, Wang Qiang. 2017. Health risk assessment of Chinese consumers to Cadmium via dietary intake[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 44: 137-145.

Yu Hua, Qin Yusheng, Chen Kun, Zeng Xiangzhong, Zhuang Yan, Li Lijun, Tu Shihua. 2017. Distribution characteristics of cadmium forms and its correlation with biological effect in paddy soil[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 30(2): 452-457 (in Chinese with English abstract).

Yu Tao, Yang Zhongfang, Zhong Jian, Cheng Xinbing. 2008. Factors affecting the geochemical behavior of heavy metal elements Pb and Cd in soil[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(5): 067-073 (in Chinese with English abstract).

Zhang Yafei, Liu Pei, Wang Cannan, Wu Yongning. 2016. Human health risk assessment of cadmium via dietary intake by children in Jiangsu Province, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 39(1): 1-13.

Zheng Xiongwei, Wang Junfeng, Zheng Guoquan, Hu Qing, Tan Yuan, Tang Shiqun, Hu Ruichun. 2016. Characteristics of the concentrations of heavy metals of agricultural and aquatic products in a certain area of Honghu City and its security analysis[J]. East China Geology, 37(4): 300-305(in Chinese with English abstract).

Zheng Na, Wang Qichao, Zhang Xiuwu, Zheng Dongmei, Zhang Zhongsheng, Zhang Shaoqing. 2007. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China[J]. Science of the Total Environment, 387: 96-104.

Zhong Xiaolan, Zhou Shenglu, Huang Mingli, Zhao Qiguo. 2009. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. Ecology and Environmental Sciences, 18(4): 1266-1273(in Chinese with English abstract).

Zhou Mo, Tang Zhimin, Zhang ming, Liang Xiaohong, Zhan Long. 2021. Characteristics and health risk assessment of heavy metals in soil-rice system in the Ganzhou area, Jiangxi Province. Geological Bulletin of China, 40(12): 2149-2158(in Chinese with English abstract).

Zong Yutong, Xiao Qing, Lu Shenggao. 2016. Chemical fraction, leachability, and bioaccessibility of heavy metals in contaminated soils, Northeast China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 23: 24107-24114.

附中文参考文献

成杭新, 杨晓波, 李括, 刘飞, 杨柯, 聂海峰, 彭敏, 赵传冬, 刘英汉. 2012. 辽河流域土壤酸化与作物籽实Cd生物效应的地球化学预警[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 42(6): 1889-1895.

陈岭啸, 宋垠先, 袁旭音, 杨忠芳, 陈旸, 陈骏, 季峻峰. 2011. 长江三角洲典型地区土壤-水稻系统中Cd的分布及其迁移制约因素[J]. 地球科学与环境学报, 33(3): 288-295.

韩春梅, 王林山, 巩宗强, 许华夏. 2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 24(12): 1499-1502.

侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 夏学奇, 成杭新, 周国华. 2020. 中国土壤地球化学参数[M], 北京: 地质出版社, 2630-2633.

刘同, 刘传朋, 邓俊, 康鹏宇, 王凯凯, 赵玉岩. 2022. 山东省沂南县东部土壤重金属生态健康风险评价[J]. 中国地质, 49(5): 1497-1508.

刘冰, 王怡, 朱艳杰, 赵云霞, 王硕. 2021. 膳食摄入水产品中重金属的风险评估[J]. 中国食品学报, 21(7): 268-275.

刘才泽, 王永华, 赵禁, 曾琴琴, 雷风华. 2022. 川东北地区水稻Cd积累与生态健康风险评价[J]. 中国地质, 49(3): 695-705.

刘道荣, 周漪. 2020. 浙西水田土壤Cd形态与有效性研究[J]. 物探与化探, 44(5): 1239-1244.

郗海满, 文帮勇, 王继强, 周强强, 刘冰权. 2017. 江西赣州梓山地区富硒土壤重金属元素安全性评价[J]. 华东地质, 38(3): 234-240.

王昌宇, 张素荣, 刘继红, 邢怡, 李名则, 刘庆学. 2021. 雄安新区某金属冶炼区土壤重金属污染程度及风险评价[J]. 中国地质, 48(6): 1697-1709.

杨琼, 杨忠芳, 刘旭, 余涛, 王磊, 吴天生, 张起钻, 季峻峰. 2022. 广西典型酸性火成岩地质低背景区土壤-水稻重金属积累特征及生态风险[J]. 华东地质, 43(1): 49-60.

杨琼, 杨忠芳, 张起钻, 刘旭, 卓小雄, 吴天生, 王磊, 韦雪姬, 季峻峰. 2021. 中国广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统Cd等重金属生态风险评价[J]. 中国科学: 地球科学, 51(8): 1317 -

1331.

- 喻华, 秦鱼生, 陈琨, 曾祥忠, 张焱, 李丽君, 涂仕华. 2017. 水稻土Cd形态分布特征及其生物效应研究[J]. 西南农业学报, 30(2): 452-457.
- 余涛, 杨忠芳, 钟坚, 程新彬. 2008. 土壤中重金属元素Pb、Cd地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前缘, 15(5): 67-73.
- 周墨, 唐志敏, 张明, 梁晓红, 湛龙. 2021. 江西赣州地区土壤-水稻系统重金属含量特征及健康风险评估[J]. 地质通报, 40(12): 2149-2158.
- 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 赵其国. 2009. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 18(4): 1266-1273.
- 郑雄伟, 王俊锋, 郑国权, 胡青, 谭园, 唐诗群, 胡瑞春. 2016. 洪湖市某地区农水产品重金属含量特征及其安全性分析[J]. 华东地质, 37(4): 300-305.
- 宗庆霞, 窦磊, 侯青叶, 杨忠芳, 游远航, 唐志敏. 2017. 基于土地利用类型的土壤重金属区域生态风险评价: 以珠江三角洲经济区为例[J]. 地球科学进展, 32(8): 875-884.
- 中华人民共和国生态环境部. 2018. GB15618-2018土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2-3.
- 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会国家食品药品监督管理总局. 2022. GB2726-2022 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2-9.