



移动阅读

刘才泽, 陈敏华, 雷风华, 等, 2024. 重金属高背景区水稻镉积累与健康安全风险评价: 以云南省会泽县娜姑镇为例[J]. 沉积与特提斯地质, 44(1): 194-204. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2022.11002

LIU C Z, CHEN M H, LEI F H, et al., 2024. Cd accumulation and human health risk assessment of rice in high background areas of heavy metals: A case study of Nagu Town, Huize County, Yunnan Province[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 44(1): 194-204. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2022.11002

重金属高背景区水稻镉积累与健康安全风险评价: 以云南省会泽县娜姑镇为例

刘才泽¹, 陈敏华¹, 雷风华¹, 黄勇¹, 王雪莲², 王君², 邓国仕¹, 张越³

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心(西南地质科技创新中心), 四川 成都 610218; 2. 自然资源部成都矿产资源监督检测中心, 四川 成都 610081; 3. 浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310085)

摘要: 调查发现, 重金属高背景区存在土壤中的镉含量超标, 而农作物中的镉含量并未超标的现象, 但对其原因知之甚少。开展区内农作物镉积累研究并探寻制约农作物镉吸收的因素, 对土壤环境质量评价和污染土地生态修复都具有重要意义。以云南省会泽县娜姑镇娜姑坝子为研究区, 采集了水稻籽实和配套土壤样品各 41 件, 采用 ICP-MS 方法检测了 Cd 含量。通过偏相关、R 型聚类、逐步线性回归等分析了水稻镉与土壤元素(指标)之间的相关关系。结果显示, 水田土壤镉(Cd)含量为 0.467~1.87 mg/kg, 平均为 0.78 mg/kg, 是全国土壤背景值的 5.69 倍, 58.5% 的样品超过农用地土壤污染风险筛选值。水稻(糙米)镉含量为 0.007~0.062 mg/kg, 平均 0.016 mg/kg, 均低于食品安全国家标准限值。水稻镉与土壤铀(U)、钼(Mo)等呈显著正相关, 与土壤有机碳(TOC)、硫(S)等呈显著负相关, 与土壤 Cd 总量和酸碱度(pH)无显著相关性。土壤镉超标而水稻镉不超标的现象可能与土壤富含有机碳有关, 该地区土壤有机碳(TOC)含量达全国背景值的 5.57 倍。当 TOC > 3% 时, 水稻镉含量迅速下降。据此提出土壤镉环境等级的有机碳修正方法, 将研究区 3.42 km² (5 129 亩) II 等水田修正为 I 等。此外, 还提出了一些土壤养护和修复的建议。

关键词: 镉; 土壤-水稻系统; 土壤有机碳; 重金属高背景; 云南会泽
中图分类号: S153.6; P59 **文献标识码:** A

Cd accumulation and human health risk assessment of rice in high background areas of heavy metals: A case study of Nagu Town, Huize County, Yunnan Province

LIU Caize¹, CHEN Minhua¹, LEI Fenghua¹, HUANG Yong¹, WANG Xuelian², WANG Jun²,
DENG Guoshi¹, ZHANG Yue³

(1. Chengdu Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Southwest China), Chengdu 610218, China; 2. Chengdu Mineral Resources Supervision and Testing Center, Ministry of Natural Resources, Chengdu 610081, China; 3. College of Environmental & Resource Sciences of Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: A study comparing cadmium (Cd) accumulation in soil and rice in an area of high background heavy metal concentrations in Huize County, Yunnan, showed that, occasionally, the cadmium content in soil exceeds the standard, whereas the cadmium content in crops remains within the standard. However, our understanding of the reasons for this phenomenon is limited. It is of great

收稿日期: 2022-06-06; 改回日期: 2022-09-19; 责任编辑: 黄春梅; 科学编辑: 刘洪

作者简介: 刘才泽(1976—), 博士, 高级工程师, 主要从事地球化学调查与研究。E-mail: liucaize@163.com

资助项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20230555, DD20221733, DD20201125, DD20190524)

significance for soil environmental quality evaluation and ecological restoration to study cadmium accumulation in crops and its control factors in these areas. In this study, 41 rice seed samples and 41 corresponding soil samples were collected from the Nagubazi, Nagu Town, Huize County, Yunnan Province, and their cadmium content was determined by ICP-MS. The correlation between rice cadmium and soil elements (indices) was analyzed by partial correlation, R-type clustering, and stepwise linear regression. The results showed that the soil cadmium content ranged from 0.467 to 1.87 mg/kg, with an average of 0.78 mg/kg, which is 5.69 times that of the national soil background value. Moreover, 58.5% of the soil samples exceeded the soil pollution risk threshold for agricultural land. In contrast, the cadmium content of rice (brown rice) ranged from 0.007 to 0.062 mg/kg, with an average of 0.016 mg/kg, which is lower than the national threshold for food safety. The content of cadmium in rice was significantly positively correlated with the content of U and Mo, and significantly negatively correlated with soil organic carbon (TOC) and the content of S in soil, but not significantly correlated with soil cadmium content and pH value. The phenomenon that soil cadmium exceeds the standard but rice cadmium does not exceed the standard may be related to the enrichment of organic matter in the soil. The content of soil TOC is 5.57 times that of the national background value. When TOC is greater than 3%, cadmium content in rice decreases rapidly. Therefore, the organic matter correction method for soil cadmium environmental grade evaluation was proposed, and the 3.42 km² (5129 Mu) of paddy field originally classified as Class II in the study area was revised to Class I. In addition, some suggestions on soil protection and remediation were put forward.

Key words: cadmium; soil-rice system; soil organic carbon; high background of heavy metals; Huize, Yunnan

0 引言

所谓的重金属高背景区,指的是自然形成的重金属元素高度富集的区域。如喀斯特地区,土壤镉等重金属元素异常富集,且这种富集被认为与地质背景有关(温琰茂等, 1994; Johnson et al., 1996; 吴见珣等, 2020; Yang et al., 2021; 夏学齐等, 2022)。已有调查发现,高背景区农作物镉含量差异较大,重庆(张风雷等, 2017)、广西(Gu et al., 2018; 唐豆豆等, 2018; Wen et al., 2020; 马宏宏等, 2021; 李杰等, 2021; 杨琼等, 2021)、湖北(易甜等, 2020)、四川(徐克全等, 2021)等有水稻镉和土壤镉同时超标的报道。学者们认为,高背景区农作物镉超标主要与土壤酸碱度、土壤有机质、土壤镉形态等有关(Gu et al., 2018; 唐豆豆等, 2018; Wen et al., 2020; 李杰等, 2021; 杨琼等, 2021)。但海南(李佳桐等, 2018)和云南(和淑娟等, 2020; 唐瑞玲等, 2020; 张富贵等, 2022)也有土壤中的镉含量超标,而农作物中的镉含量并未超标的报道,但对其原因知之甚少。对于土壤镉超标而农作物中镉不超标的重金属高背景地区,亟需开展农作物镉积累机制的研究,探寻制约农作物镉吸收的因素,为区域土壤环境质量评价和污染土地生态修复提供依据。

云南省会泽县位于中国西南部,是世界三大喀斯特地区之一的东亚喀斯特地区的重要组成部分(赵中秋等, 2006; 李汇文等, 2019; 刘鸿雁等, 2019),属典型的重金属高背景区(骆永明和滕应, 2018; 唐

瑞玲等, 2020; 张富贵等, 2022; 夏学齐等, 2022)。水系沉积物(王永华等, 2019)、土壤等镉含量明显高于周围相邻区,区内已发现土壤镉超标而农作物中镉不超标的现象(成杭新等, 2019^①; 和淑娟等, 2020; 唐瑞玲等, 2020; 张富贵等, 2022)。本文以会泽县娜姑镇娜姑坝子水稻田为研究区,开展水稻镉积累研究和健康安全风险评估工作。

1 研究区概述

研究区位于云南省会泽县西部,地处滇东北高原,乌蒙山主峰地段。东经 103°8'~103°12',北纬 26°27'~26°31',距会泽县城 13 千米,距昆明市 167 千米(参见图 1a)。海拔 1920 米,属典型的温带高原季风气候,四季不明,夏无酷暑,冬季寒冷,干湿分明。高原空气稀薄,辐射波短,日照时间长。年平均晴日 225 天,年日照 2 100 小时,年平均气温 12.7℃。无霜期平均 208 天,年平均降水量 796.6 毫米。

大地构造位于扬子陆块南部碳酸盐岩台地西部,西邻康滇基底断隆—攀西上叠裂谷(尹福光等, 2016)。李兴振等(1995)、殷鸿福等(1999)认为,扬子陆块是原-古特提斯演化的产物。区域内出露太古宙至第四系地层,太古宙为轻变质岩系,原岩为陆源碎屑岩;震旦系—古生界以碳酸盐岩为主,夹少量碎屑岩;中生界三叠系以碳酸盐岩为主,侏罗系为碎屑岩;第四系主要为河道冲洪积、坡残积堆积物。发育二叠纪峨眉山玄武岩(P₂β),主要分布

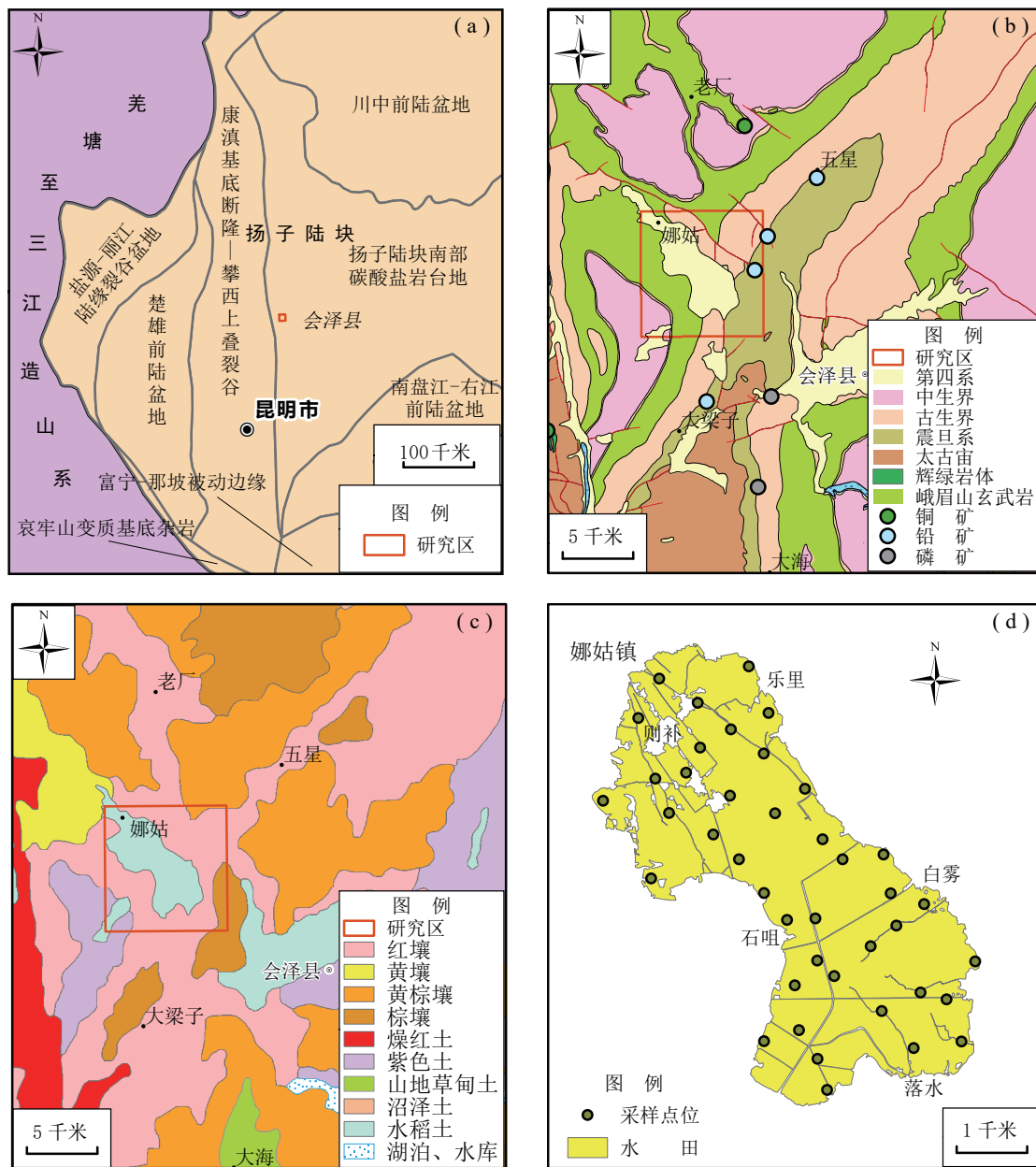


图 1 研究区构造位置 (a)、地质矿产 (b)、土壤类型 (c) 及采样点位 (d) 图

Fig. 1 Tectonic map (a), geological and mineral map (b), soil type map (c) and sampling location map (d) of the study area

于西北部和东南部。发现铜、铅、磷等矿产资源，铜矿产于峨眉山玄武岩，铅、磷矿赋存于震旦系—古生界地层。研究区地处高原山间盆地，出露第四系地层，矿产资源少(图 1a-b)。

研究区外围土壤类型以红壤为主，其次是黄壤、黄棕壤、紫色土等，研究区内为水稻土(图 1c)。研究区外围土地利用类型主要分为水田、旱地、草地、乔木林地、灌木林地、其他林地、农村宅基地、城镇住宅用地、水域等几类，研究区内为水田。

2 材料与方法

2.1 样品采集

根据行业标准《土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295—2016)》，采集研究区内水稻籽实和配套土壤样品，平均采样密度为 2 个点/ km^2 。水稻样品采集过程中，根据种植面积、种植规模、种植年限，以 0.1~0.2 hm^2 为采样单元，在采样单元内选取 10~20 棵植株，采集稻穗，混合成样。2019 年 8 月底完成野外样品采集，共采集水稻样品 41

件(图 1d)。样品晾干后送实验室,干重 300~1 000 g。

同时采集配套土壤样品 41 件,采样深度 0~20 cm。采样时去除表面杂物,采集地表至 20 cm 深土壤,上下均匀采集,弃除水稻根系。土壤样品原始重量 > 1 000 g。样品于野外驻地进行初加工,采集的土壤样品在日光下干燥,干燥过程中经常揉搓,以免胶结。干燥后用木槌轻轻敲打,以使土壤样品恢复至自然粒级状态。样品干燥后用尼龙筛截取 < 0.8 mm 粒级的样品 500 g,装瓶送样。

2.2 样品分析测试

样品经自然资源部成都矿产资源监督检测中心分析测试。水稻样品测试糙米 Cd 含量,按《食品安全国家标准 食品中多元素的测定(GB 5009.268—2016)》执行。稻谷用四分法分样,用砻谷机脱壳成糙米,先用清水冲洗干净,再用去离子水冲洗 3 遍,晾干,用专用粉碎机无污染加工至粒度约 60 目(0.25 mm)。糙米 Cd 采用 ICP-MS 方法分析,检出限为 0.002 mg/kg(表 1),报出率为 100%,合格率 100%。

土壤样品烘干后混匀,并粉碎至 < 0.074 mm (200 目)。土壤 Cd 同样采用 ICP-MS 分析,分析测试质量控制遵循行业标准(DZ/T 0258—2014)的有关要求,检出限为 0.02 mg/kg,报出率为 100%,合格率 100%。同时分析的还有银(Ag)、铅(Pb)、

锌(Zn)等 53 项指标,可能影响水稻镉吸收的各指标测试方法及检出限参见表 1。

3 结果与分析

3.1 土壤镉等含量特征

从表 2 可知,研究区土壤镉(Cd)含量为 0.467~1.87 mg/kg,平均值为 0.78 mg/kg,中位值为 0.71 mg/kg,高于乌蒙山区背景值(0.55 mg/kg)(成杭新等, 2019^①),远高于全国土壤背景值(0.137 mg/kg)(王学求等, 2016),是全国背景值的 5.69 倍。变异系数不大(< 0.5),为 0.42,表明土壤 Cd 分布相对均匀。研究区东南部白雾—落水一带土壤 Cd 含量相对较高,西北部则补—石咀一带较低(图 2a)。

根据后文相关分析和逐步回归分析的结果反推,所有 54 项土壤分析测试指标中,15 项指标可能与水稻镉吸收机制有关,其中银(Ag)、铅(Pb)、锌(Zn)、铀(U)、钼(Mo)、三氧化二铝(Al_2O_3)、碘(I)等可与镉聚为一类($R > 0.3$)(图 3),Ag、Pb 和 Zn 平均含量分别为 0.12 mg/kg、57.5 mg/kg 和 166 mg/kg,是全国背景值的 1.56、2.62 和 2.52 倍(表 2),为与碳酸盐岩有关的中低温热液元素组合,区域内分布有大型的中低温热液矿床——会泽铅锌矿,镉与铅锌等同时富集为地质背景所致。U、Mo 平均含量分别为 2.88 mg/kg 和 1.10 mg/kg,是全国背景值的 1.15 和 1.57 倍(表 2)。

表 1 水稻和土壤分析测试指标、方法及检出限
Table 1 Analysis items, methods and detection limits of the rice and soil

样品类型	分析指标	指标代号	分析方法	单位	检出限
水稻	镉	Cd	等离子质谱法 (ICP-MS)	mg/kg	0.002
	镉	Cd	等离子质谱法 (ICP-MS)	mg/kg	0.02
	银	Ag	发射光谱法 (ES)	mg/kg	0.02
	铅	Pb	X射线荧光光谱法 (XRF)	mg/kg	2
	铀	U	等离子质谱法 (ICP-MS)	mg/kg	0.05
	钼	Mo	等离子质谱法 (ICP-MS)	mg/kg	0.1
	有机碳	TOC	重铬酸钾容量法	%	0.05
土壤	全碳	TC	高频红外碳硫仪法	%	0.1
	氮	N	酸碱滴定容量法	mg/kg	15
	硫	S	容量法	mg/kg	20
	氯	Cl	X射线荧光光谱法 (XRF)	mg/kg	15
	溴	Br	X射线荧光光谱法 (XRF)	mg/kg	0.8
	碘	I	催化比色法 (COL)	mg/kg	0.3
	三氧化二铝	Al_2O_3	X射线荧光光谱法 (XRF)	%	0.01
	酸碱度	pH	pH计电极法 (ISE)		1

表 2 研究区土壤地球化学特征统计参数
Table 2 Statistical parameters of soil geochemistry in the study area

指标名称	指标代号	单位	含量值范围	平均值 (\bar{x})	中位值	标准差	变异系数	全国土壤背景值 (X_{0A})	与全国土壤背景值之比 (\bar{x}/X_{0A})
镉	Cd	mg/kg	0.467~1.87	0.78	0.71	0.30	0.42	0.137	5.69
银	Ag	mg/kg	0.057~0.457	0.12	0.10	0.08	0.80	0.077	1.56
铅	Pb	mg/kg	18.9~298	57.5	37.6	54.9	1.46	22	2.62
锌	Zn	mg/kg	72.7~441	166	146	72.49	0.50	66	2.52
铀	U	mg/kg	1.59~4.53	2.88	2.69	0.62	0.23	2.5	1.15
钼	Mo	mg/kg	0.434~2.13	1.10	1.05	0.34	0.32	0.7	1.57
三氧化二铝	Al ₂ O ₃	%	8.04~17.75	13.9	13.9	1.72	0.12	11.9	1.17
碘	I	mg/kg	0.79~2.83	1.48	1.39	0.45	0.33	1.1	1.35
有机碳	TOC	%	1.95~6.18	3.34	3.08	0.95	0.31	0.6	5.57
全碳	TC	%	2.66~11.33	4.53	4.07	1.76	0.43	1.3	3.48
氮	N	mg/kg	1902~6 567	3 393	3 219	960	0.30	707	4.80
硫	S	mg/kg	317~2 464	669	653	336	0.51	245	2.73
氯	Cl	mg/kg	62~154	90.5	82.9	25.2	0.30	78	1.16
溴	Br	mg/kg	1.86~5.27	3.61	3.47	0.95	0.27	2.2	1.64
酸碱度	pH		5.84~8.13	7.26	7.44	0.68	0.09	8	0.91

注：全国土壤背景值数据来源于王学求等（2016）。

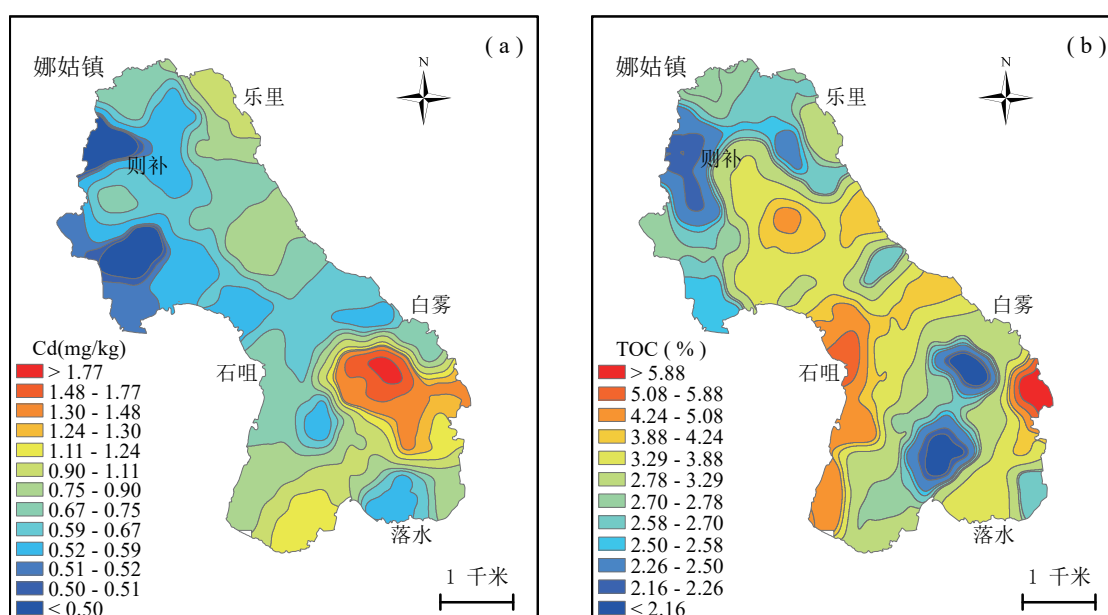


图 2 研究区土壤镉 (a)、有机碳 (b) 地球化学图

Fig. 2 Contour maps of cadmium (a) and TOC (b) in soil of the study area

另外, 全碳 (TC)、氮 (N)、氯 (Cl)、有机碳 (TOC)、溴 (Br)、硫 (S) 等也可聚为一类 ($R > 0.3$) (图 3), 为一套与土壤有机质有关的元素组合。其中 TOC、TC、N、S 等含量丰富, 平均含量分别为 3.34%、4.53%、3 393 mg/kg 和 669 mg/kg, 是全国背景值的 5.57、3.48、4.80 和 2.73 倍 (表 2), 是植物生

长必需的大中量营养元素。一方面, 土壤有机碳总体含量高与地质背景有关; 另一方面, 石咀等居民点附近土壤有机碳局部富集可能与人工施肥等活动有关 (图 2b)。这与四川省南部县调查结果相一致 (曾琴琴等, 2021)。土壤 pH 值跨度大, 为 5.84~8.13, 酸性、中性和碱性土壤均有分布。

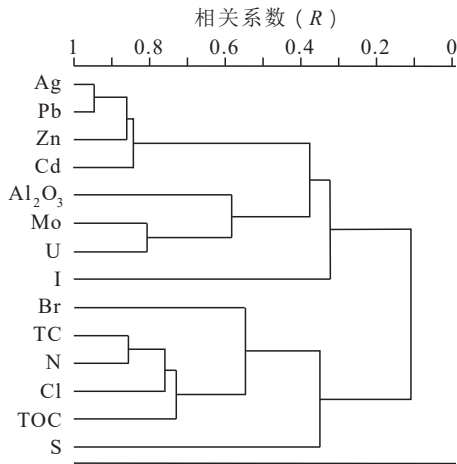


图3 研究区土壤元素聚类谱系图

Fig. 3 Cluster dendrogram of soil elements in the study area

3.2 水稻镉含量特征

水稻(糙米)镉含量为 0.007~0.062 mg/kg, 平均为 0.016 mg/kg(表 3)。与土壤 Cd 变异系数较小不同, 水稻 Cd 变异系数较大(> 0.5), 为 0.75, 说明水稻镉存在局部富集。北部水稻镉含量偏高, 南部次之, 中部偏低。生物富集系数(水稻镉含量/土壤镉含量)为 0.21, 属中度累积(Medium Accumulation)(Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Alloway, 2013)。与前人研究结果相一致, 尽管土壤镉含量较高, 但水稻镉含量并不高(李佳桐等, 2018; 和淑娟等, 2020; 唐瑞玲等, 2020; 张富贵等, 2022)。与四川东北部土壤镉含量低而水稻镉含量高的情况形成鲜明对比(刘才泽等, 2022)。

3.3 水稻镉含量与土壤元素相关性

水稻镉含量与土壤各元素指标(偏)相关分析

结果如表 4 所示。从表 4 可知, 与水稻镉含量呈显著正相关的有土壤铀、钼、银、铅、锌等元素, 水稻镉含量随着这些元素含量的增加而增加。其中土壤铀与水稻镉含量相关系数最大, $R = 0.52(P < 0.01)$ 。当以铀为控制变量后, 钼、银、铅等与水稻镉含量偏相关系数明显减小, 不再具统计学意义。由此可见, 上述元素与水稻镉含量的相关性为同一因素所致。

与土壤有机质有关的元素组合与水稻镉相关系数为负值, 系数绝对值从大到小依次为有机碳、溴、氯、全碳、硫、氮、碘等。当这些指标增大时, 水稻镉含量反而减小(图 4)。其中土壤有机碳和溴与水稻镉含量呈显著负相关, 土壤有机碳与水稻镉含量相关系数绝对值最大。当以土壤有机碳为控制变量时, 氯、全碳、氮、碘等与水稻镉含量的偏相关系数绝对值明显减小, 不再具有统计学意义。

3.4 土壤-水稻镉元素吸收模型

逐步线性回归是研究因变量与多个自变量之间相互关系的数学方法。该方法不仅能建立因变量与自变量之间的回归预测模型, 还可以从较多的自变量中筛选出对因变量影响较显著的自变量。对不服从正态分布的指标, 取其对数值参与建模。当以水稻镉($\lg Cd_{rice}$)为因变量, 土壤 54 项分析测试指标为自变量, 经逐步线性回归(详见表 5), 水稻镉吸收预测模型如下式所示。

$$\lg Cd_{rice} = 0.272 \cdot U_{soil} - 0.682 \cdot \lg S_{soil} - 0.051 \cdot Al_2O_{3soil} - 0.472 \cdot \lg I_{soil} + 0.048$$

R 值为 0.796, 能很好地反映预测变量与自变量之间的依存关系。54 个自变量中, 最终入选吸收

表 3 研究区水稻镉含量特征统计表(含量单位: mg/kg)

Table 3 Statistical parameters of rice cadmium in the study area (content unit: mg/kg)

样品数	水稻 Cd					土壤 Cd 平均值	水稻 Cd/土壤 Cd
	含量值范围	平均值	中位值	标准差	变异系数		
41	0.007~0.062	0.016	0.013	0.012	0.75	0.78	0.21

表 4 研究区水稻镉含量与土壤元素(指标)相关、偏相关系数

Table 4 Correlation and partial correlation coefficients between rice cadmium and soil elements (indices) in the study area

控制变量	U	Mo	Ag	Pb	Zn	Al ₂ O ₃	Cd	pH	I	N	S	TC	Cl	Br	TOC
无	0.52**	0.48**	0.44**	0.42*	0.35*	0.14	0.29	-0.04	-0.22	-0.23	-0.29	-0.29	-0.30	-0.37*	-0.39*
U		0.24	0.18	0.20	0.22	-0.21	-0.11	-0.12	-0.43**	-0.05	-0.41**	-0.11	-0.21	-0.21	-0.18
TOC	0.35*	0.42**	0.35*	0.37*	0.37*	-0.09	0.30	-0.04	-0.20	0.10	-0.26	-0.03	-0.11	-0.23	

注: “**”表示显著水平(<0.01); “*”表示显著水平(<0.05); 当无控制变量时, 为Pearson相关系数。

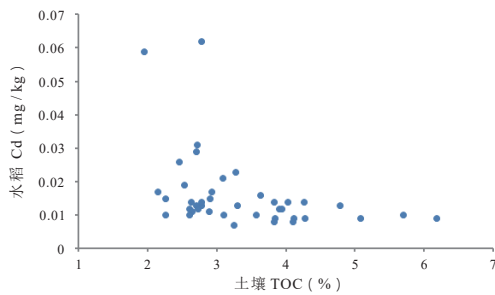


图4 研究区水稻镉含量与土壤有机碳含量散点图

Fig. 4 Scatter plot of rice cadmium and soil organic carbon in the study area

模型的仅有铀(U_{soil})、硫($\lg S_{soil}$)、三氧化二铝(Al_2O_{3soil})、碘($\lg I_{soil}$)等4个元素(指标),其中仅土壤铀系数为正值,其余均为负值。

4 讨论

4.1 水稻镉吸收机制分析

从表5可知,土壤铀最先入选逐步回归方程。步骤4中,其标准化系数绝对值最大,对水稻镉含量影响最显著。其原因可能有:①土壤铀与土壤镉呈显著正相关(图3),高铀与高镉伴生。土壤镉与水稻镉相关系数为0.29,不具统计学意义。②高铀环境可能有利于农作物对镉的吸收。张艳等(2013)试验表明,同时加入高浓度铀、镉处理液后,豌豆镉含量急剧增加。③土壤铀与钼关系密切(图3),作为微量营养元素,高钼环境可能会促

进镉的吸收。张振明等(2015)对低浓度镉污染土壤施加钼肥,小白菜植株镉含量随之增加。

对于可能危害人体健康的重金属元素镉,我们更应该关注抑制农作物吸收的机制。模型系数为负值的硫、三氧化二铝、碘等变量,只有硫与水稻镉相关性具统计学意义。正如前述分析,硫和有机碳均为与土壤有机质有关的元素组合,反映的是土壤有机质对水稻镉的抑制作用。土壤有机碳之所以未入选回归预测模型,与铀优先入选回归方程有关。当以铀为控制变量,土壤硫与水稻镉含量对数值偏相关系数最大,为 -0.49 。硫入选后,由于有机碳与硫呈显著正相关,根据规则,不能再入选逐步回归方程。

笔者在相邻的宣威开展的调查中发现(刘才泽等,2021^②),七步法提取的各形态镉中,离子交换态和各结合态镉(包括弱有机结合态、强有机结合态、铁锰结合态和碳酸盐结合态)占镉总量比重很大,分别为40.19%和51.42%,合计达91.61%。占绝对多数的离子交换态和各结合态镉都与土壤有机碳呈显著正相关。一方面,土壤有机碳含量越高,各结合态镉就越稳定,越不容易被分解、运移。另一方面,土壤有机碳含量增加,就增加了吸持交换态镉的点位(数)(Fergusson, 1990)。当有机碳含量很高时,吸附在其表面的交换态镉实际上很难被交换吸收(Eriksson, 1988)。浙江(Zhao et al., 2009)、江苏(廖启林等, 2015)、广西(Gu et al., 2018; 李杰等,

表5 逐步线性回归过程及参数

Table 5 Stepwise linear regression process and parameters

步骤	变量/常量	非标准化系数		标准化系数	τ 值	显著性*
		系数	标准误差			
1	常量	-2.362	0.138		-17.132	<0.001
	U_{soil}	0.176	0.047	0.515	3.754	0.001
2	常量	-0.796	0.468		-1.700	0.097
	U_{soil}	0.164	0.041	0.480	3.946	<0.001
	$\lg S_{soil}$	-0.549	0.158	-0.422	-3.466	0.001
	常量	0.472	0.578		0.817	0.419
3	U_{soil}	0.256	0.047	0.751	5.432	<0.001
	$\lg S_{soil}$	-0.800	0.162	-0.615	-4.927	<0.001
	Al_2O_{3soil}	-0.060	0.019	-0.490	-3.193	0.003
4	常量	0.048	0.560		0.085	0.932
	U_{soil}	0.272	0.044	0.799	6.173	<0.001
	$\lg S_{soil}$	-0.682	0.157	-0.524	-4.336	<0.001
	Al_2O_{3soil}	-0.051	0.018	-0.421	-2.909	0.006
	$\lg I_{soil}$	-0.472	0.178	-0.290	-2.644	0.012

注: “*”表示显著水平 <0.05 时, 变量入选模型。

2021)、湖南(熊婕等, 2019)等地研究结果同样显示, 土壤有机碳能有效抑制水稻对镉的吸收。田发祥等(2015)、刘巍等(2019)通过添加有机肥或生物质碳, 降低了试验田土壤镉的有效性, 抑制了水稻对镉的吸收。

与 Gu et al.(2018)、李杰等(2021)、杨琼等(2021)研究结果不同, 研究区土壤 pH 与水稻镉的相关系数并不大(表 4), 未入选吸收预测模型。广西横县(马宏宏等, 2021)重金属背景区研究也显示, 土壤 pH 不是影响水稻吸收镉的主要因素。

4.2 居民镉摄入量及健康安全评价

根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量(GB 2762—2017)》, 水稻镉含量限值为 0.20 mg/kg。经评价, 研究区所有样品镉含量均低于标准限值。

根据张强等(2016)关于云南省城乡居民膳食结构调查结果, 区内成年人谷薯类摄入量为 378.6 g/d。假设谷类占谷薯类 80%(袁吉文和万青青, 2004), 谷类 Cd 含量均按稻谷含量测算, 可估算成人谷类(302.88 g/d)Cd 摄入量为 2.12~18.78 $\mu\text{g}/\text{d}$, 平均为 4.85 $\mu\text{g}/\text{d}$ 。

区域农作物调查结果显示(刘才泽等, 2021^②; 杨树云等, 2017^③), 薯类、蔬菜、水果、肉类平均镉含量分别为 0.035、0.074、0.006、0.007 mg/kg。可据此估算出成年人通过薯类(75.72 g/d)、蔬菜(314 g/d)、水果(18.6 g/d)、肉类(199.7 g/d)摄入的

镉分别为 2.65、23.24、0.11、1.40 $\mu\text{g}/\text{d}$, 总计为 32.25 $\mu\text{g}/\text{d}$, 未超过联合国粮农组织和世界卫生组织的允许摄入量标准(ADI)60 $\mu\text{g}/\text{d}$ 。虽然土壤镉含量很高, 但未发现与镉有关的地方性疾病, 可能与居民实际摄入量较低有关。

4.3 土壤镉环境等级划分及修正

根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618—2018)》有关要求对研究区土壤镉环境进行评价。41 件土壤样品中, 17 件低于污染风险筛选值, 划分为 I 等, 占样品总数的 41.5%; 24 件高于污染风险筛选值, 但低于污染风险管控值, 划分为 II 等, 占样品总数的 58.5%; 无超过污染风险管控值(III 等)样品。按照土地利用类型进行评价, II 等水田 9.11 km^2 (13 662 亩), 占评价面积的 58.7%; I 等水田 6.41 km^2 (9 622 亩), 占评价面积的 41.3%(图 5a)。

根据前文, 当土壤有机碳(TOC)含量 > 3% 时, 水稻镉含量迅速降低, 可据此对土壤镉环境等级进行修正。当土壤有机碳含量 > 3% 时, 土壤镉环境等级可向下修正一个等级。当土壤有机碳含量 \leq 3% 时, 土壤镉环境等级维持原有评级。详见表 6。

根据表 6 给定的修正方法, 研究区 10 个土壤样品由原来的 II 等修正为 I 等。修正后, I 等水田共 9.83 km^2 (14 751 亩), 占评价面积的 63.4%; II

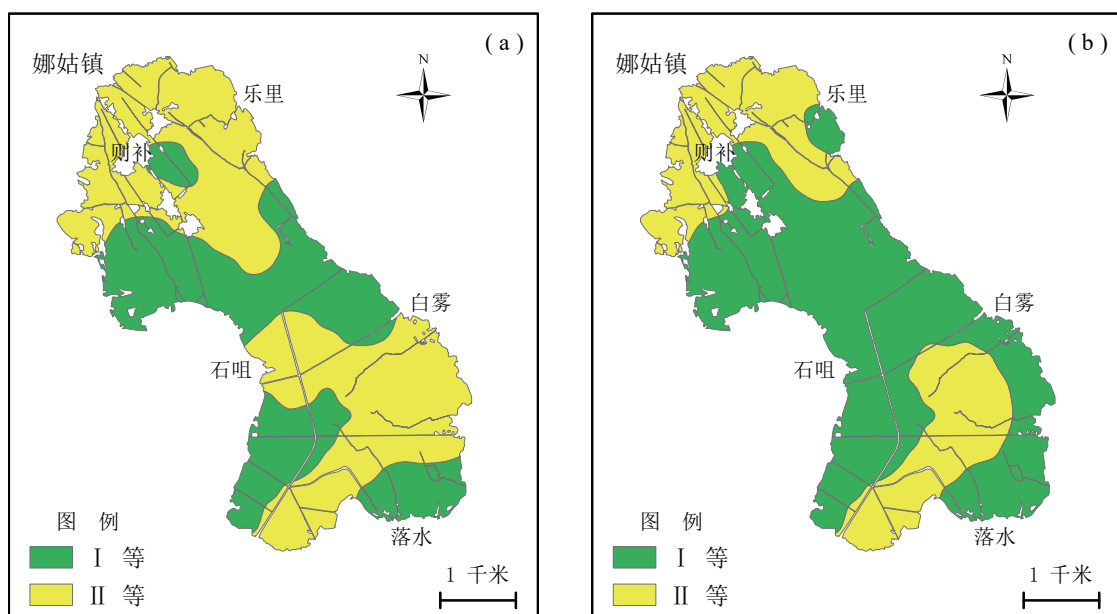


图 5 研究区土壤镉环境等级图 (a. 修正前; b. 修正后)

Fig. 5 Soil cadmium environmental grade maps of the study area (a. before correction; b. after correction)

表 6 土壤镉环境等级修正方法
Table 6 Correction method of soil cadmium environmental grade

修正条件	修正前等级	修正后等级	土壤污染风险	土壤养护及修复建议
土壤有机碳 (TOC) 含量 >3%	III II I	II I I	污染风险可控 污染风险低 污染风险低	通过施用农家肥、秸秆还田等方法, 确保土壤有机碳含量不降低。
土壤有机碳 (TOC) 含量 ≤ 3%	维持原有评级		污染风险等级不变	

等水田 5.69 km² (8 533 亩), 占评价面积的 36.6%。3.42 km² (5129 亩) 水田由原来的 II 等修正为 I 等 (图 5b)。耕作中可通过施用农家肥, 或秸秆还田, 确保土壤有机碳含量不降低, 避免土壤退化而导致土壤有机碳含量过低, 从而导致农作物污染风险上升。

5 结论

(1) 研究区土壤以高镉高有机碳为主要特点。镉和有机碳平均含量分别为 0.78 mg/kg 和 3.34%, 是全国土壤背景值的 5.69 和 5.57 倍。

(2) 生态效应调查结果显示, 水稻镉平均含量为 0.016 mg/kg, 所有样品均低于食品安全标准限值, 可能与土壤富含有机碳等有关。

(3) 提出土壤镉环境等级的有机碳修正方法。当土壤有机碳 > 3% 时, 可以将镉环境等级向下修正一个等级。研究区 3.42 km² (5129 亩) 水田由 II 等修正为 I 等。

(4) 数学模型反映了研究区水稻镉含量与土壤元素含量之间的相互关系。但受数据量等影响, 所建模型是否适应其他重金属高背景区还有待进一步验证。

注释:

- ①成杭新, 彭敏, 韩伟, 等, 2019. 西南重金属高背景区 1: 25 万土地质量地球化学调查二级项目成果报告 [R]. 廊坊: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所.
- ②刘才泽, 雷风华, 黄勇, 等, 2021. 乌蒙山滇东北地区典型区块土地质量地球化学调查成果报告 [R]. 成都: 中国地质调查局成都地质调查中心.
- ③杨树云, 侯召雷, 舒明, 等, 2017. 云南乌蒙山特色农业区土地质量地球化学调查评价 [R]. 昆明: 云南省地质调查院.

References

Alloway B J, 2013. Bioavailability of elements in soil [C] // Selinus O,

- Essentials of Medical Geology (2nd ed.), Springer, Dordrecht, Netherlands, 351–373.
- Eriksson, J E, 1988. The effects of clay, organic matter and time on adsorption and plant uptake of cadmium added to the soil [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 40: 359–373.
- Fergusson J E, 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects* [M]. Oxford, UK.
- Gu Q, Yang Z, Yu T, et al., 2018. From soil to rice – a typical study of transfer and bioaccumulation of heavy metals in China [J]. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 68 (7): 631–642.
- He S J, Li L N, Yang M Q, et al., 2020. Research on the causes of high soil background value and the accumulation of heavy metals in crops in a glacier eroded area in Yunnan [J]. *Environmental Science Survey*, 40 (2): 68–74 (in Chinese with English abstract).
- Johnson A H M, Lalor G C, Preston J, et al., 1996. Heavy metals in Jamaican surface soils [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 18 (3): 113–121.
- Kabata-pendias A, Pendias H, 1984. *Trace Elements in Soils and Plants* [M]. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Li H W, Wang S J, Bai X Y, et al., 2019. Spatiotemporal evolution of carbon sequestration of limestone weathering in China [J]. *Science China-Earth Sciences*, 62: 974–991 (in Chinese with English abstract).
- Li J T, Li X, Ge C J, et al., 2018. Health risk assessment of heavy metal in soils in the north of Hainan province with high background value [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 39 (1): 189–196 (in Chinese with English abstract).
- Li J, Zhan M G, Zhong X Y, et al., 2021. Distribution and accumulation of heavy metals in soil-crop systems from a typical carbonate rocks area in Guangxi [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 41 (2): 597–606 (in Chinese with English abstract).
- Li X Z, Xu X S, Pan G T, 1995. Evolution of the Pan-Cathaysian Landmass group and eastern Tethyan tectonic domain [J]. *Lithofacies Paleogeography*, 15 (4): 1–13 (in Chinese with English abstract).
- Liao Q L, Liu C, Wang Y, et al., 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*, 2015, 42 (5): 1621–1632 (in Chinese with English abstract).
- Liu C Z, Wang Y H, Zhao J, et al., 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 H Y, Jiang Z H, Dai J Y, et al., 2019. Rock crevices determine woody and herbaceous plant cover in the karst critical zone[J]. *Science China-Earth Sciences*, 62 : 1756 – 1763 (in Chinese with English abstract) .
- Liu W, Chen X M, Jing F, et al., 2019. Effects of biochar amendment on translocation and accumulation of Cd in soil-rice system[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 33 (1) : 323 – 327 (in Chinese with English abstract).
- Luo Y M, Teng Y, 2018. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 33 (2) : 145 – 152 (in Chinese with English abstract).
- Ma H H, Peng M, Ge F, et al., 2021. 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*, 42 (3) : 1514 – 1522 (in Chinese with English abstract).
- Tang D D, Yuan X Y, Wang Y M, et al., 2018. 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*, 37 (1) : 18 – 26 (in Chinese with English abstract).
- Tang R L, Wang H Y, Lü X P, et al., Ecological risk assessment of heavy metals in farmland system from an area with high background of heavy metals, Southwestern China[J]. *Geoscience*, 2020, 34 (5) : 917 – 927 (in Chinese with English abstract) .
- Tian F X, Ji X H, Guo Y J, et al., 2015. Application effects of organic water soluble fertilizer in cadmium-polluted paddy fields[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, (8) : 53 – 56 (in Chinese with English abstract).
- Wang X Q, Zhou J, Xu S F, et al., 2016. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. *Geology in China*, 43 (5) : 1469 – 1480 (in Chinese with English abstract).
- Wang Y H, Zhou X M, Xie K R, 2019. Geochemical atlas of South China[M]. Wuhan : China University of Geosciences Press (in Chinese) (in Chinese with English abstract) .
- Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al., 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.
- Wen Y M, Zeng S Q, Pan S R, et al., 1994. Distributive tendency of element concentrations in soils derived from limestone in eastern china[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 14 (1) : 16 – 21 (in Chinese with English abstract).
- Wu J X, Yang Z, Yang T M, et al., 2020. Pollution characteristics and source analysis of cadmium and arsenic in farmland soils of a typical karst region in Yunnan[J]. *Environmental Science Survey*, 40 (3) : 28 – 33 (in Chinese with English abstract).
- Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, et al., 2022. Parent rock type control on cadmium background in soil and sediment: an example from Guizhou province[J]. *Earth Science Frontiers*, 29 (4) : 438 – 447 (in Chinese with English abstract).
- Xiong J, Zhu Q H, Huang D Y, et al., 2019. Prediction model for the accumulation of cadmium in rice in typical paddy fields of south China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38 (1) : 22 – 28 (in Chinese with English abstract) .
- Xu K Q, Jin L X, Zhang H, et al., 2021. Rice planting experiment under Se-rich and Cd-high geological background[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 41 (4) : 649 – 656 (in Chinese with English abstract).
- Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, et al., 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) .
- Yang Q, Yang Z F, Filippelli G M, et al., 2021. Distribution and secondary enrichment of heavy metal elements in karstic soils with high geochemical background in Guangxi, China[J]. *Chemical Geology*, 567: 120081.
- Yi T, Peng L J, Cui W W, et al., 2020. Study on rice-Cadmium of safety production threshold of cultivated land in high geological background area of Hubei province[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 59 (24) : 164 – 168 (in Chinese with English abstract).
- Yin F G, Sun J, Ren F, et al., 2016. Regional geology of Southwest China[M]. Wuhan : China University of Geosciences Press (in Chinese) (in Chinese with English abstract) .
- Yin H F, Wu S B, Du Y S, et al., 1999. South China defined as part of Tethyan archipelagic ocean system[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 24 (1) : 1 – 12 (in Chinese with English abstract).
- Yuan J W, Wan Q Q, 2004. The transition of dietary pattern of residents in rural and urban of Yunnan between 1982 and 2002[J]. *Academic Journal of Kunming Medical College*, 25 (F12) : 4 – 9 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Q Q, Wang Y H, Liu C Z, et al., 2021. A study on distribution of elements of soil in Nanbu county, Sichuan province[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 41 (4) : 657 – 663 (in Chinese with English abstract).
- Zhang F L, Zheng X Y, Chen Q W, et al., 2017. Health risk assessment of heavy metals in crops from geological background of high heavy metals and industrial suburb—taking a modern agricultural demonstration zone of Liangping county as an example[J]. *Earth and Environment*, 45 (5) : 567 – 575 (in Chinese with English abstract).
- Zhang F G, Cheng X M, Ma H H, et al., 2022. Discuss on scientific construction of ecological risk assessment methods in the high background areas of soil heavy metals[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 48 (1) : 57 – 67 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Wan Q Q, Liu Z T, et al., 2016. Nutrients intake and dietary structure among residents in Yunnan province[J]. *China Journal Public Health*, 32 (5) : 661 – 663 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Wang D, Li L, 2013. Response of peas to U and Cd combined stress and their accumulation characteristic[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Proces*, 31 (1) : 010401 (in Chinese with English abstract).

English abstract).

- Zhang Z M, Xiao Y H, He J M, et al., 2015. Effect of molybdenum on growth and cadmium content in Chinese white cabbage under low cadmium concentration medium[J]. *Journal of Shaoguan University-Natural Science*, 36 (4) : 36-40 (in Chinese with English abstract).
- Zhao K, Zhang W, Zhou L, et al., 2009. Modeling transfer of heavy metals in soil-rice system and their risk assessment in paddy fields[J]. *Environmental Earth Sciences*, 59 (3) : 519-527.
- Zhao Z Q, Hou L S, Cai Y L, 2006. The process and mechanism of soil degradation in karst area in Southwest China[J]. *Earth Science Frontiers*, 13 (3) : 185-189 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 和淑娟, 李丽娜, 杨牧青, 等, 2020. 云南某冰川侵蚀区域土壤高背景值成因及农作物重金属累积规律探究[J]. *环境科学导刊*, 40 (2) : 68-74.
- 李汇文, 王世杰, 白晓永, 等, 2019. 中国石灰岩化学风化碳汇时空演变特征分析[J]. *中国科学: 地球科学*, 49 (6) : 986-1003.
- 李佳桐, 李雪, 葛成军, 等, 2018. 琼北土壤重金属高背景值区人群健康风险评价[J]. *热带作物学报*, 39 (1) : 189-196.
- 李杰, 战明国, 钟晓宇, 等, 2021. 广西典型岩溶地区重金属在土壤-农作物系统中累积特征及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 41 (2) : 597-606.
- 李兴振, 许效松, 潘桂棠, 1995. 泛华夏大陆群与东特提斯构造域演化[J]. *岩相古地理*, 15 (4) : 1-13.
- 廖启林, 刘聪, 王轶, 等, 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.
- 刘才泽, 王永华, 赵禁, 等, 2022. 川东北地区水稻镉积累与健康风险评价[J]. *中国地质*, 49 (3) : 695-705.
- 刘鸿雁, 蒋子涵, 戴景钰, 等, 2019. 岩石裂隙决定喀斯特关键带地表木本与草本植物覆盖[J]. *中国科学: 地球科学*, 49 (12) : 1974-1981.
- 刘巍, 陈效民, 景峰, 等, 2019. 生物质炭对土壤-水稻系统中 Cd 迁移累积的影响[J]. *水土保持学报*, 33 (1) : 323-327.
- 骆永明, 滕应, 2018. 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*, 33 (2) : 145-152.
- 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 等, 2021. 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*, 42 (3) : 1514-1522.
- 唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 等, 2018. 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*, 37 (1) : 18-26.
- 唐瑞玲, 王惠艳, 吕许朋, 等, 2020. 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*, 34 (5) : 917-927.
- 田发祥, 纪雄辉, 郭勇军, 等, 2015. 有机水溶肥在镉污染稻田中的应用效果研究[J]. *湖南农业科学*, (8) : 53-56.
- 王学求, 周建, 徐善法, 等, 2016. 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*, 43 (5) : 1469-1480.
- 王永华, 周雪梅, 谢启锐, 等, 2019. 中国西南地区地球化学图集[M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 温琰茂, 曾水泉, 潘树荣, 等, 1994. 中国东部石灰岩土壤元素含量分异规律研究[J]. *地理科学*, 14 (1) : 16-21.
- 吴见珣, 杨赵, 杨涛明, 等, 2020. 云南某典型喀斯特区域农田土壤镉、砷污染特征及来源[J]. *环境科学导刊*, 40 (3) : 28-33.
- 夏学齐, 季峻峰, 杨忠芳, 等, 2022. 母岩类型对土壤和沉积物镉背景的控制: 以贵州为例[J]. *地学前缘*, 29 (4) : 438-447.
- 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等, 2019. 南方典型稻区稻米镉累积量的预测模型研究[J]. *农业环境科学学报*, 38 (01) : 28-34.
- 徐克全, 金立新, 张华, 等, 2021. 高硒、高镉地质背景下水稻种植实验研究[J]. *沉积与特提斯地质*, 41 (4) : 649-656.
- 杨琼, 杨忠芳, 张起钻, 等, 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]. 51 (8) : 1317-1331.
- 易甜, 彭立军, 崔文文, 等, 2020. 湖北省地质高背景地区水稻-镉的耕地安全生产阈值研究[J]. *湖北农业科学*, 59 (24) : 164-168.
- 尹福光, 孙洁, 任飞, 等, 2016. 中国西南区域地质[M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 殷鸿福, 吴顺宝, 杜远生, 等, 1999. 华南是特提斯多岛洋体系的一部分[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 24 (1) : 1-12.
- 袁吉文, 万青青, 2004. 云南城乡居民膳食结构的 20 年变迁[J]. *昆明医学院学报*, 25 (F12) : 4-9.
- 曾琴琴, 王永华, 刘才泽, 等, 2021. 四川省南部县土壤地球化学元素分布特征研究[J]. *沉积与特提斯地质*, 41 (4) : 657-663.
- 张风雷, 郑循艺, 陈琦伟, 等, 2017. 重金属地质高背景区及工业区农作物重金属健康风险评价——以重庆市梁平区现代农业示范区为例[J]. *地球与环境*, 45 (5) : 567-575.
- 张富贵, 成晓梦, 马宏宏, 等, 2022. 科学构建土壤重金属高背景区生态风险评价方法的探讨[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 48 (1) : 57-67.
- 张强, 万青青, 刘志涛, 等, 2016. 云南城乡居民营养摄入状况及膳食结构分析[J]. *中国公共卫生*, 32 (5) : 661-663.
- 张艳, 王丹, 李黎, 2013. 豌豆对 U 和 Cd 复合胁迫反应及其积累特征[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 31 (1) : 010401.
- 张振明, 肖艳辉, 何金明, 等, 2015. 钼对低镉水平下小白菜的生长及镉含量的影响[J]. *韶关学院学报: 自然科学*, 36 (4) : 36-40.
- 赵中秋, 后立胜, 蔡运龙, 2006. 西南喀斯特地区土壤退化过程与机理探讨[J]. *地学前缘*, 13 (3) : 185-189.