

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2023.02.005

引用格式:陶春军,李明辉,马明海,等.皖南某典型富硒区土壤-水稻重金属生态风险评估[J].华东地质,2023,44(2):160-171.
(TAO C J, LI M H, MA M H, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice in a typical selenium-rich area of southern Anhui Province[J]. East China Geology, 2023, 44(2):160-171.)

皖南某典型富硒区土壤-水稻重金属生态风险评估

陶春军¹, 李明辉¹, 马明海², 张笑蓉¹, 杜国强¹, 梁红霞¹

(1. 安徽省地质调查院, 安徽 合肥 230001;

2. 黄山学院 生命与环境科学学院, 安徽 黄山 245041)

摘要: 为了解皖南某典型富硒区土壤-水稻重金属生态风险状况,在该地区采集水稻籽粒样品以及对应的根系土壤样品各 43 件,采用单因子污染指数和综合污染指数法、危害商法及潜在生态危害指数法等,对土壤-水稻系统中重金属污染生态风险进行了评价。结果表明:水稻样品均达到富硒标准;水稻籽粒及土壤中 Cd 元素生态风险较高,部分稻米 Cd 超标。成人和儿童通过食用稻米摄入重金属的复合健康风险指数(THQ)平均值分别为 0.897 和 1.076,说明儿童面临的健康风险高于成人,Cd 是主要影响元素。研究区总体上为轻微生态风险,但部分 Cd 元素达到了中等和强生态风险。

关键词: 富硒土壤;重金属;水稻;生态风险评估;皖南

中图分类号: X53;X173

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2023)02-160-12

硒是人体必需的微量元素,被誉为“生命之火”^[1]。人体摄取硒的主要途径是农产品,而水稻作为中国第一大粮食作物,通过摄入富硒大米是改善我国人体膳食硒营养的重要途径,起到提高免疫力与预防疾病的效果^[2-3]。富硒土壤是生产天然富硒农产品的基础,是具有重要经济价值的稀缺资源^[4]。然而,近年来农田土壤重金属污染现象较为常见,进一步导致水稻等农产品重金属含量超标,这些重金属通过食物链进入人体,危害人类健康^[5-9]。如何在重金属含量较高的农田中保障粮食的安全生产,是一个亟需解决的问题。为此,本文选择安徽省南部拟开发天然富硒大米的某典型富硒区作为研究区开展土壤-水稻重金属生态风险评估研究(图 1)。

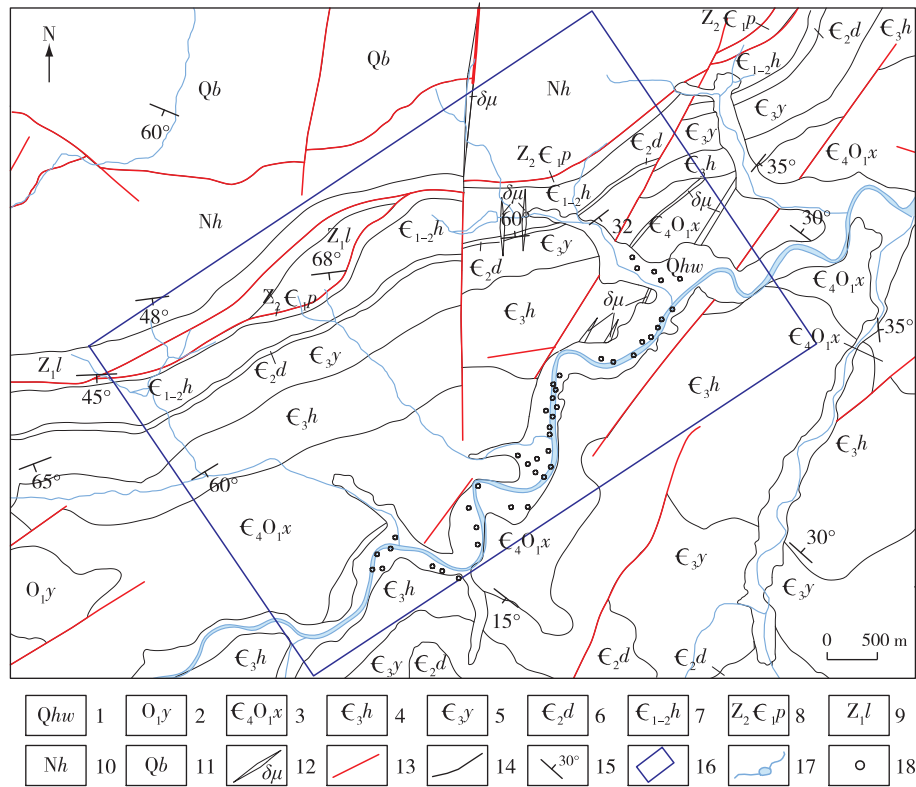
研究区内土壤及农产品富含硒元素,主要农产品为水稻和茶叶。通过前期土地质量地球化学调查发现,研究区内土壤硒含量高,达到富硒土壤标准,但同时土壤中重金属含量也相对较高,尤其是

重金属镉,给富硒产业的发展带来制约。要利用好富硒资源优势,开发天然富硒农产品尤其是富硒水稻,首先要进行重金属生态风险评价。土壤-水稻系统中重金属迁移转化规律相对复杂,受多重因素影响,存在土壤重金属超标但水稻不超标或土壤不超标而水稻超标的现象,这也导致人们对土壤-水稻系统中重金属生态风险难以准确评价。前人已针对土壤-水稻系统中 Cd、As、Hg、Pb 等重金属元素污染状况做了大量研究,正在构建不同的评价模型,试图定量评估土壤-水稻中重金属的生态风险^[10-13]。例如,杨琼等^[10]研究土壤-水稻中重金属积累特征发现,在酸性、强酸性的农田土壤中 Cd 等重金属元素含量低,但生物有效性高,仍需要关注其生态风险。李子杰等^[12]研究某流域农田土壤-水稻重金属污染状况发现,不同区域的重金属风险存在明显差异。夏蔓蔓等^[13]研究了土壤类型及其性质对稻米 Cd 积累的影响。根据以往研究发现,水稻中 Cd 的

* 收稿日期:2022-04-30 修订日期:2022-09-09 责任编辑:袁静

基金项目: 安徽省自然资源科技项目“安徽省高镉富硒土壤资源开发利用研究(编号:2020-K-7)”、安徽高校自然科学基金项目“练江流域生态环境风险评价及协同保护研究(编号:KJ2020A0690)”和安徽省重点研究与开发计划项目“池州市天然富硒土壤开发利用关键技术研究示范(编号:202004a06020048)”联合资助。

第一作者简介: 陶春军,1982 年生,男,正高级工程师,硕士,主要从事生态地球化学调查及应用研究工作。Email:tcj9903@sina.com。



1.第四系全新统芜湖组;2.下奥陶统印渚埠组;3.上寒武统西阳山组;4.上寒武统华严寺组;5.上寒武统杨柳岗组;6.中寒武统大陈岭组;7.下寒武统荷塘组;8.上震旦统皮园村组;9.下震旦统蓝田组;10.南华系;11.青白口系;12.闪长玢岩;13.断层;14.地质界线;15.产状;16.研究区;17.水系;18.水稻及根系土壤采样点

图 1 研究区地质简图
Fig. 1 Geological map of the study area

积累受到土壤中 Cd 含量及土壤理化性质等因素影响,且 Cd 污染风险存在空间上的差异,因此需要加强土壤-水稻系统中 Cd 的生态风险评价。目前,有学者已在研究区内开展了土壤-水稻系统中硒的含量水平、存在形态及迁移转化规律等方面的研究^[14-19],但对区内富硒水稻中重金属的生态风险评估则关注较少。

本文利用水稻、根系土壤协同采样方法,对典型富硒区内土壤-水稻系统中重金属生态风险开展评价工作,以期为当地更好地利用富硒土壤资源及种植开发安全富硒水稻提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区地质概况

研究区面积约 24 km²,区内地形复杂,海拔一般为 50~1 000 m,地势总体北西为山地,中间为河

谷平原。出露地层由老至新为青白口系、南华系、震旦系、寒武系、奥陶系、志留系及第四系,并以寒武系为主,岩性主要为灰岩、页岩和碳质硅质岩等。其次为南华纪砂砾岩、泥岩;奥陶系主要以泥岩和砂岩为主;第四系岩性主要为冲洪积物。区域断裂主要为 NNE 向、NE 向及近 SN 向 3 组,局部出露侵入岩(图 1)。成土母质类型主要有冲洪积物、碳酸盐岩类风化物、浅色碎屑岩类风化物。土壤类型主要为石灰岩土、红壤、粗骨土及水稻土。土地利用类型以林地为主,其次为水田和旱地,多分布于山间盆地。

根据本文前期调查结果:研究区表层土壤硒含量为 0.27~15.79 mg·kg⁻¹,平均值为 0.87 mg·kg⁻¹;富硒土壤占全区面积的 92%,其余均为硒适量土壤;镉平均含量为 0.64 mg·kg⁻¹,土壤镉环境质量评价显示超过风险筛选值的土壤占全区面积的 80.32%,其中超过风险管控值的面积占全区面积

的 0.06%。水稻和茶叶是研究区内种植最为广泛的农作物。水稻种植区主要沿主干水系两侧分布,土壤类型主要为水稻土,成土母质主要为碳酸盐岩类风化物 and 河流冲积物母质,母质层质地黏重;土壤主要为富硒土壤,同时也分布着镉风险土壤。

1.2 样品采集及分析

笔者等前期调查发现,影响水稻种植区内土壤环境质量综合评价结果的指标主要为 Cd, Cd 元素含量为 $0.112 \sim 5.830 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此,本次研究选择在土壤富硒、但镉元素土壤环境质量分级不同的田块内分别采集水稻及根系土壤样品。样品采集方法及质量要求严格执行《DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范》^[20]要求,在水稻成熟收获期,采用对角线法多点采集水稻籽实,等量混匀组成一件混合样品;根系土壤样品与水稻籽实样品同点采集,等量混匀组成一件样品。采集水稻籽实与根系土壤样品各 43 件,土壤采集 0~20 cm 土柱,每件样品质量不少于 1 000 g。土壤经自然风干后过 10 目筛待检,水稻籽实经脱壳后制成糙米样品待检。

样品测试在安徽省地质实验研究所完成。根系土壤中 Cr、Pb 及 Zn 采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定,Cu、Ni 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定,Cd 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定,As、Se、Hg 采用王水溶样-原子荧光光谱法(AFS)测定,有机质采用容量法测定,pH 值采用离子选择性电极法(ISE)测定。水稻中 Hg、Cd、Cr、Pb 采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定,Se 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定,无机 As 采用原子荧光光谱法(AFS)测定。测试时采用国家一级标准物质(GBW07386—GBW07389、GBW07458—GBW07461)监控分析质量,所有元素相对偏差均 $<20\%$,准确度、精密度、监控样合格率、元素报出率、重复样合格率均符合《DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范》^[20]的要求,数据质量可靠。

1.3 研究方法

1.3.1 数据处理

采用 Microsoft Excel 2016 及 SPSS 19.0 统计分析软件进行地球化学特征参数统计、相关性分析及显著性检验,采用 MapGIS6.7、土地质量地球化学调查与评价数据管理与维护(应用)子系统 3.0 等

软件进行相关图件绘制。

1.3.2 水稻安全性评价

采用单因子指数法对区内水稻进行生态安全性评价^[21-22],计算公式为

$$E_{ij} = C_{ij} / L_{ij}, \quad (1)$$

式中: E_{ij} 为水稻 i 中重金属 j 的单因子超标指数; C_{ij} 为水稻 i 中重金属 j 的含量测定值; L_{ij} 为水稻 i 中重金属 j 的食品安全国家标准限量值。参考《GB 2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[23]中水稻的标准限量值,无机 As、Cd、Cr、Hg、Pb 分别取值为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

根据 E_{ij} 值的大小,将水稻 i 超标程度分为 3 级,分级标准为: $E_{ij} \leq 1.0$,未超标; $1.0 < E_{ij} \leq 2.0$,轻度超标; $E_{ij} > 2.0$,重度超标。

1.3.3 水稻重金属污染程度评价

本文采用单因子污染指数法和综合污染指数法对研究区内水稻重金属污染状况进行评价^[18],计算公式如下。

单因子污染指数为

$$P_i = C_i / S_i, \quad (2)$$

式中: C_i 为水稻中重金属 i 的实际含量测定值; S_i 为重金属 i 在水稻中的食品安全国家标准限量值; P_i 为水稻中重金属 i 的单项污染指数。

综合污染指数为

$$P_{\text{综合}} = \{[(C_i / S_i)_{\text{max}}^2 + ((C_i / S_i)_{\text{ave}})^2] / 2\}^{1/2}, \quad (3)$$

式中: $(C_i / S_i)_{\text{max}}$ 为水稻中所测全部重金属单项污染指数最大值; $(C_i / S_i)_{\text{ave}}$ 为水稻中所测全部重金属单项污染指数平均值。

P 值越大,表示受污染程度越严重,水稻重金属污染的状况分级指数见表 1。

表 1 水稻重金属污染指数分级

Table 1 Pollution index classification of heavy metals in rice

等级	污染指数	污染程度	污染水平
1	$P \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P \leq 1.0$	警戒级	尚清洁
3	$1.0 < P \leq 2.0$	轻度污染	开始受污染
4	$2.0 < P \leq 3.0$	中度污染	受中度污染
5	$P > 3.0$	重度污染	受污染相当严重

1.3.4 人体健康风险评价

农田重金属污染不仅会使土壤肥力下降,影响

农作物的产量和品质,而且会通过食物链最终危害人类健康。如果农产品中重金属含量较高,那么人食用后就可能导致一定的健康风险^[24]。人体健康风险评价是对有毒有害物质造成人体健康损害的可能性及损害程度进行概率估算,它以健康风险度表征。根据美国环保署(US EPA)的健康风险评估模型,农产品经口摄入的健康风险采用危害商法(Hazard quotient, HQ)评价^[25-29]。计算公式为

$$HQ = (C_i \times VIR) / (BW \times RfD_0), \quad (4)$$

式中: C_i 为农产品中重金属 i 的实测含量; VIR 为食品摄入量, BW 表示体重, RfD_0 为口服参考剂量。

参考中国健康和营养调查(CHNS)的数据^[30-31]及美国环保署暴露因子手册^[28-29],结合实地调查情况,本次人体健康风险评价取值采用成人稻米摄入量为 $0.20 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,儿童稻米摄入量为 $0.12 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$;成人平均体重取值 60 kg ,儿童平均体重取值 30 kg 。上述数据结合美国环保署污染物的口服参考剂量(砷, $3.0 \text{E}-03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;镉, $1.0 \text{E}-03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;铬, $3.0 \text{E}-03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;汞, $3.0 \text{E}-04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;铅, $6.1 \text{E}-03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)^[28-29]计算 HQ 值。

多种重金属复合健康风险指数(THQ)计算公式为

$$THQ = \sum HQ. \quad (5)$$

如果 HQ (或 THQ) ≤ 1 ,表明该污染物不会引起人体的健康风险;如果 HQ (或 THQ) > 1 ,表明该污染物可引起人体的健康风险; HQ (或 THQ)值越大,表明该污染物对人体的健康风险越大。

1.3.5 土壤重金属污染评价方法

本文采用潜在生态危害指数(RI)法进行土壤重金属污染评价,该方法不仅考虑土壤重金属本身特性,而且综合考虑了多元素协同作用、毒性水平以及环境对重金属污染敏感性等因素,将重金属的环境效应与毒理学联系在一起,并以定量的方法划分出潜在生态危害程度^[32]。

潜在单因子生态危害系数公式为

$$E_i = T_i \times C_i / C_n^i, \quad (6)$$

式中: T_i 为重金属 i 的毒性响应系数; C_i 为重金属 i 的测定浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_n^i 为重金属 i 的参比浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本次评价参比浓度选取《GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[33]风险筛选值。

依据研究区内潜在单因子生态危害系数,计算土壤重金属潜在生态危害指数(RI)计算公式为

$$RI = \sum_{i=1}^m E_i, \quad (7)$$

式中: E_i 为重金属 i 的潜在生态危害系数。

重金属毒性响应系数揭示了重金属对人体的危害和对水生生态系统的危害,反映了其毒性水平和生物对其污染的敏感程度。以 Hakanson 制定的标准化重金属毒性系数为评价依据,设定了 8 种重金属和类金属的毒性响应系数^[34-35], Hg 、 As 、 Cd 、 Pb 、 Cu 、 Zn 、 Cr 和 Ni 的毒性响应系数分别为:40、10、30、5、5、1、2 和 2。根据 E_i 和 RI 大小,将土壤重金属潜在生态危害程度进行分级^[33],相关分级标准见表 2。

表 2 潜在生态危害系数、危害指数与风险程度分级
Table 2 Ecological hazard coefficient, index and hazard rating

评价指数	潜在生态风险程度分级				
	轻微	中等	强	很强	极强
潜在单因子生态危害系数(E_i)	<40	40~80	80~160	160~320	≥ 320
潜在生态危害指数(RI)	<150	150~300	300~600	≥ 600	—

2 结果与讨论

2.1 水稻中元素含量及生物富集系数

采集的 43 件水稻籽实中硒、镉含量等参数见表 3,其中 Se 含量为 $0.064 \sim 0.372 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为

$0.152 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。依据《GB/T 22499—2008 富硒稻谷》标准^[37],研究区内 43 件水稻样品全部超过富硒水稻标准值($0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),富硒率达 100%。水稻籽实中 Cd 含量为 $0.038 \sim 0.513 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值 $0.191 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。水稻中硒、镉含量均属于中等变异,变异系数分别为 0.482、0.71。

表 3 水稻中元素含量及相关参数统计结果
Table 3 Statistics of element contents in rice and related parameters

元素	样点数/ 件	最小值/ (mg·kg ⁻¹)	最大值/ (mg·kg ⁻¹)	平均值/ (mg·kg ⁻¹)	标准离差	限量值/ (mg·kg ⁻¹)	超标数/件 (重度超标数/件)	超标率/ %
无机 As	43	0.036	0.177	0.09	0.030	0.2	0	0
Cd	43	0.038	0.513	0.191	0.136	0.2	14(6)	32.6
Cr	43	0.016	0.037	0.022	0.005	1	0	0
Hg	43	0.001	0.021	0.003	0.003	0.02	1(0)	2.3
Pb	43	0.011	0.092	0.034	0.021	0.2	0	0
Se	43	0.064	0.372	0.152	0.070			

本文采用生物富集系数(BCF)来表征水稻对土壤中元素的吸收富集程度^[21],表示为:BCF=水稻中元素的浓度/土壤中元素的浓度。首先对研究区内 43 组水稻及根系土壤样品进行硒和重金属元素含量分析,并进一步计算其生物富集系数(表 4),BCF 平均值从大到小顺序为: Cd>Se>Zn>Cu>Hg>As>Ni>Pb>Cr。其中,Cd

的生物富集系数为 0.058~0.920,平均值最大(0.267),远高于其他重金属元素,反映水稻对土壤 Cd 的吸收能力相对较强,较其他元素易产生富集。Se 的生物富集系数为 0.117~0.465,平均值为 0.207,仅次于 Cd,反映了 Se 从土壤到水稻的转运能力要强于除 Cd 以外的其他重金属元素。

表 4 水稻重金属及硒元素的生物富集系数
Table 4 Bio-concentration factors of heavy metals and selenium in rice

元素	As	Hg	Cd	Cr	Pb	Se	Cu	Zn	Ni
最小值	0.006	0.008	0.058	0.000 2	0.000 4	0.117	0.054	0.133	0.003
最大值	0.032	0.149	0.920	0.000 5	0.003 3	0.465	0.103	0.240	0.021
平均值	0.015	0.037	0.267	0.000 3	0.001 2	0.207	0.077	0.183	0.009

农产品中硒含量水平受诸多因素影响,其中土壤硒及有机质含量是重要的影响因素^[18]。根据前期调查结果,发现研究区表层土壤硒含量受地质高背景及后期次生富集作用影响,水稻根系土壤中硒含量相对较高;水稻 Se 含量与根系土 Se 含量呈显著正相关(图 2),相关系数为 0.568。土壤有机质含量也能够影响农产品对土壤 Se 的吸收,增加土壤有机质含量会促进作物对硒吸收量的增加^[2,16-18]。富含有机质土壤能增多土壤团粒结构,增大土壤比表面积,从而导致吸附 Se 能力加强,有机质含量越高则吸附 Se 能力越强^[18]。土壤中有机质及矿物分解出的稳定形态的 Se,在一定条件下可转化为易被作物吸收的 Se,因此,水稻中 Se 可能部分来源于这些被活化的 Se。根据笔者等前期调查成果:研究区内水稻根系土壤中有机质含量为 23~36 g·kg⁻¹,平均值为 29 g·kg⁻¹,为中等一较丰富水平,因而有利于水稻吸收土壤中 Se。

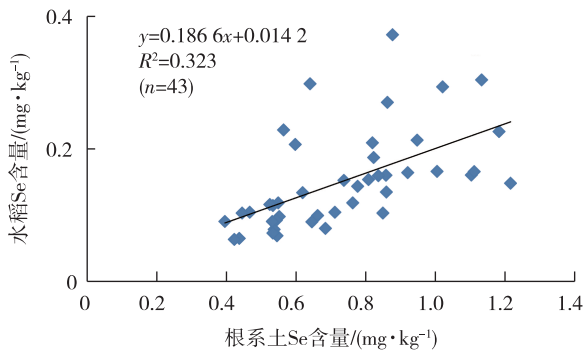


图 2 水稻 Se 含量与根系土 Se 含量相关图
Fig. 2 Correlation of Se in rice and root soil

2.2 水稻安全性评价

富硒大米是研究区富硒产业中重要的农作物,为保障粮食安全,需重点评价其安全性。由表 4 可知,水稻样品中无机 As、Cr、Pb 的平均含量分别为

0.09 mg·kg⁻¹、0.022 mg·kg⁻¹、0.034 mg·kg⁻¹,依据《GB 2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[23]中水稻的污染物限量值标准,所有样品均符合食品安全国家标准,不存在超标现象。Cd 的含量为 0.038~0.513 mg·kg⁻¹,平均含量为 0.191 mg·kg⁻¹,与食品污染物限量标准对照,有 14 件样品存在 Cd 超标。Hg 含量为 0.001~

0.021 mg·kg⁻¹,平均含量为 0.003 mg·kg⁻¹,有 1 件样品 Hg 超标。研究区内超标水稻根系土壤类型主要为水稻土,成土母质主要为碳酸盐岩类风化物母质,其次为河流冲积物母质;大部分根系土壤重金属环境质量低于风险筛选值,仅少部分高于风险管控制,主要风险因子为 Cd 元素。

表 5 水稻中超标元素含量及超标程度统计结果

Table 5 Statistics of content and exceeding degree of excessive elements in rice

样点编号	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Hg/(mg·kg ⁻¹)	Cd- <i>E_{ij}</i>	Hg- <i>E_{ij}</i>	超标元素	超标程度
SD02	0.403	0.003 4	2.014	0.168	Cd	重度超标
SD06	0.185	0.020 8	0.925	1.038	Hg	轻度超标
SD07	0.238	0.005 4	1.189	0.268	Cd	轻度超标
SD08	0.401	0.003 1	2.005	0.153	Cd	重度超标
SD11	0.254	0.002 3	1.271	0.113	Cd	轻度超标
SD27	0.504	0.001 0	2.518	0.050	Cd	重度超标
SD28	0.330	0.001 9	1.651	0.095	Cd	轻度超标
SD29	0.260	0.001 3	1.302	0.065	Cd	轻度超标
SD30	0.513	0.001 1	2.563	0.053	Cd	重度超标
SD32	0.391	0.002 3	1.955	0.113	Cd	轻度超标
SD33	0.336	0.001 8	1.678	0.088	Cd	轻度超标
SD36	0.427	0.001 7	2.136	0.083	Cd	重度超标
SD39	0.456	0.002 2	2.280	0.108	Cd	重度超标
SD41	0.315	0.002 9	1.574	0.145	Cd	轻度超标
SD42	0.242	0.001 6	1.209	0.078	Cd	轻度超标

43 件稻米生态安全性的评价结果显示(图 3),共有 15 件样品重金属超标,超标率 34.9%。Cd、Hg 超标水稻样品的含量和单因子超标指数见表 5,其中 14 件样品 Cd 超标,8 件样品轻度超标,6 件样品重度超标;1 件样品 Hg 超标,属于轻度超标。超标水稻点均位于土壤 Cd 风险区,其根系土壤类型主要为水稻土,以弱酸性土壤为主,成土母质主要为碳酸岩类风化物母质,其次为河流冲积物母质。超标水稻种植区灌溉水系上游主要为下震旦统蓝田组及下寒武统荷塘组黑色岩系,在风化成壤过程中,岩石中高浓度的镉释放后向上迁移,在黏土等次生矿物吸附作用下镉在较薄的土壤层中逐渐富集起来,土壤中镉元素被包含于矿物颗粒内或被吸附于土壤胶体表面上,后期随地

表径流或以尘土飞扬等形式使土壤中镉元素不断向下游迁移,最终逐渐导致了根系土壤中的镉超标。水稻 Cd 与根系土壤各指标相关性分析结果(表 6)显示:水稻中 Cd 与根系土壤中 Cd、Se 及土壤中易被水稻吸收的有效 Cd、有效 Se 均呈正相关,与阳离子交换量(CEC)呈负相关,与 pH 值呈显著负相关。

综上所述,研究区内水稻存在安全性风险的影响元素主要为 Cd,其次为 Hg,根系土壤性质及重金属污染是影响水稻质量安全的重要因素;As、Cr 及 Pb 元素均未超过食品中污染物限量值。研究区内水稻存在一定的生态安全风险,主要是由于土壤重金属本底高,并可能叠加有后期农业生产中化肥农药施用等人为外源影响。

2.4 人体健康风险评价

利用公式 4 和公式 5,分别计算该地成人和儿

童通过食用水稻而摄入重金属的 HQ 值和 THQ 值,人体健康风险评价结果见表 8。

表 8 人体健康风险评价结果
Table 8 Assessment results of human health risk

HQ(成人)	As	Hg	Cd	Cr	Pb	THQ(成人)
平均值	0.181	0.035	0.638	0.025	0.019	0.897
>1(样品件数)	0	0	10	0	0	13
≤1(样品件数)	43	43	33	43	43	30
HQ(儿童)	As	Hg	Cd	Cr	Pb	THQ(儿童)
平均值	0.217	0.042	0.766	0.029	0.023	1.076
>1(样品件数)	0	0	12	0	0	19
≤1(样品件数)	43	43	31	43	43	24

由表 8 可知,成人及儿童 HQ 平均值从大到小均为 Cd>As>Hg>Cr>Pb,且各重金属元素 HQ 平均值均<1,其中成人 Cd、As、Hg、Cr、Pb 的 HQ 平均值分别为 0.638、0.181、0.035、0.025、0.019,而儿童 Cd、As、Hg、Cr、Pb 的 HQ 平均值分别为 0.766、0.217、0.042、0.029、0.023,总体上反映出该区域暂不存在人体的健康风险。相较于其他重金属元素,Cd 的 HQ 平均值在成人和儿童中均为最大。成人的 Cd 元素 HQ 平均值为 0.638,HQ 值超过 1 的样品数有 10 件,占比 23.26%;儿童的 Cd 元素 HQ 平均值为 0.766,HQ 值超过 1 的样品数达到 12 件,占比 27.91%,这表明局部地区水稻中 Cd 可能会对成人及儿童产生一定的健康风险。儿童的 Cd、As、Hg、Cr、Pb 的 HQ 平均值均高于成人,表明食用本地水稻摄入的重金属对儿童造成的健康风险高于成人,这可能是由于儿童身体各组织器官尚未发育完全,特别是肝肾等代谢器官的解毒、排泄功能较弱。As、Hg、Cr、Pb 等元素每日摄入量均低于 US EPA 的参考暴露剂量,安全性较好。

采用 HQ 和 THQ 对成人和儿童进行健康风险评价时,得到的结果是有差异的。采用 HQ 评价时,除部分水稻籽实中 Cd 的 HQ 值>1 外,其他重金属元素的 HQ 值均<1,说明无论对于成人还是儿童,单一重金属除 Cd 外对人体健康风险均不明显。采用 THQ 值评价时,儿童摄入水稻的重金属 THQ 平均值为 1.076,同时对人体产生健康风险的水稻数量比用 HQ 评价时增加了 7 个,说明食用该

地区水稻对儿童具有一定的健康风险,主要影响因子为 Cd。成人 THQ 平均值为 0.897,尽管没超过 1,但比用 HQ 评价时,对人体产生健康风险的水稻数量增加了 3 个。HQ 和 THQ 评价结果表明,本地水稻米中的重金属对成人和儿童均存在一定的健康风险,但儿童的风险要高于成人,主要影响指标为 Cd 元素。

2.5 根系土壤重金属潜在生态风险评价

参比农用地风险筛选值,从重金属潜在单因子生态危害系数(E_i)(表 9)可以看出,只有 Cd 元素达到潜在中等生态风险及强生态风险分级,其中中等风险样品 27 件、强风险样品 15 件,其他 7 类重金属元素均属于轻微生态风险分级,表明研究区整体上属于轻微生态风险等级,但局部危害程度达到中等风险等级,主要影响因子为 Cd。

表 9 根系土潜在生态风险评价结果
Table 9 Evaluation results of potential ecological risk of root soil

元素	轻微	中等	强	很强	极强
Cd	1	27	15	0	0
Hg	43	0	0	0	0
As	43	0	0	0	0
Cr	43	0	0	0	0
Cu	43	0	0	0	0
Pb	43	0	0	0	0
Zn	43	0	0	0	0
Ni	43	0	0	0	0
RI	42	1	0	0	—

研究区是一个典型富硒高镉地质高背景区,表层土壤中 Se、Cd 元素背景值较高,这与区内广泛分布富集 Se、Cd 等元素的寒武系荷塘组石煤层和黑色页岩等密切相关。区内基岩中硒含量为 $0.026 \sim 2.513 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以荷塘组碳质页岩含量最高。此外,震旦系、寒武系含碳质页岩、(泥)灰岩等硒高背景的基岩经风化作用也可为富硒土壤形成提供重要物质来源,其中尤以含碳质页岩最为丰富^[38]。

土壤中镉的含量与地质背景密不可分,研究区属于低山区,土壤层相对较薄,上覆土壤重金属分布特征与母岩具有较好的地球化学继承性。岩石风化成壤过程中,赋存于其中的高含量的 Cd 等重金属元素随原生矿物的淋溶得以释放。随着风化程度的加强,铁锰氧化物和黏土矿物等次生矿物对重金属吸附作用增强,重金属 Cd 在山坡土壤中逐渐富集起来,后期可能在冲积等作用导致重金属 Cd 元素迁移至海拔相对较低的耕作土壤中,从而导致了根系土壤中的 Cd 超标。因此,研究区土壤中 Cd 来源主要属于内源。另外,研究区内主要为弱酸性土壤,其次为酸性土壤,酸性条件下易活化土壤中 Cd 等重金属。

形态分析发现水稻根系土壤中 Cd 元素的赋存形态主要为离子交换态,占比为 43.18%;其次为铁锰氧化物结合态和残渣态,占比分别约为 22.61% 和 14.16%,其他各形态占比较低。土壤镉元素的水溶态、离子交换态活动性最强,易被植物吸收,是对植物产生污染的主要形态,而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态被称为生物潜在可利用态,当处在酸性介质时可以释放出来;残渣态较稳定,在土壤中迁移、转化作用弱。因此,研究区土壤 Cd 元素活性较强,应引起足够关注。

3 结论

(1)研究区水稻对土壤 Se 的吸收能力较强,生物富集系数平均值为 0.207,硒含量平均值为 $0.152 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,达到富硒水稻标准,有利于开发天然富硒大米。

(2)水稻籽实对重金属 Cd 的生物富集系数最大,超标率 34.88%。水稻综合污染程度以安全级和警戒级为主,轻度污染占 23.26%。

(3)HQ 平均值从大到小依次为 Cd、As、Hg、Cr、Pb;部分成人及儿童 Cd 的 HQ 值超过 1。成人

和儿童 THQ 平均值分别为 0.897 和 1.076,儿童的风险要高于成人。水稻中重金属存在一定的人体健康风险,主要影响因子为 Cd。

(4)根系土壤中只有 Cd 元素达到潜在中等生态风险及强生态风险,整体上属于轻微生态风险等级。

参考文献

- [1] 周国华.富硒土地资源研究进展与评价方法[J].岩矿测试,2020,39(3):319-336.
ZHOU G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation Methods[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(3): 319-336.
- [2] 刘冰权,沙珉,谢长瑜,等.江西赣县清溪地区土壤硒地球化学特征和水稻根系土壤生物有效性影响因素[J].岩矿测试,2021,40(5):740-750.
LIU B Q, SHA M, XIE C Y, et al. Geochemical characteristics of soil selenium and influencing factors of selenium bioavailability in rice root soils in Qingxi Area,Ganxian County,Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021,40(5):740-750.
- [3] 马佳燕,马嘉伟,柳丹,等.杭嘉湖平原水稻主产区土壤重金属状况调查及风险评价[J].浙江农林大学学报,2021,38(2):336-345.
MA J Y, MA J W, LIU D, et al. Survey and risk assessment of soil heavy metals in the main rice producing areas in Hangjiahu Plain[J]. Journal of Zhejiang A & F University,2021,38(2):336-345.
- [4] 刘道荣,焦森.天然富硒土壤成因分类研究及开发适宜性评价[J].物探与化探,2021,45(5):1157-1163.
LIU D R, JIAO S. Assessment of genetic classification and development suitability of natural selenium-rich soil[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021,45(5):1157-1163.
- [5] 梁晓曼,崔邢涛.唐山南部稻田土壤和稻米中重金属状况调查及风险评价[J].科学技术与工程,2021,21(35):14953-14961.
LIANG X M, CUI X T. Investigation and risk assessment of heavy metals in paddy soil and rice in southern Tangshan[J]. Science Technology and Engineering, 2021,21(35):14953-14961.
- [6] 张小敏,张秀英,钟太洋,等.中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J].环境科学,2014,35(2):692-703.
ZHANG X M, ZHANG X Y, ZHONG T Y, et al. Spatial distribution and accumulation of heavy metal in

- arable land soil of China[J]. Environmental Science, 2014, 35(2): 692-703.
- [7] 刘强,项立辉,程瑜,等.南京东郊沿江地区农用地土壤重金属分布特征及风险性评价[J].华东地质, 2021, 42(1): 37-45.
- LIU Q, XIANG L H, CHENG Y, et al. Distribution characteristics and risk assessment of the heavy metals in agricultural land along the Yangtze River in the eastern suburbs of Nanjing City[J]. East China Geology, 2021, 42(1): 37-45.
- [8] 任婧,袁旭,卞春梅,等.贵阳白云区工业园区周边水稻土重金属含量状况及风险评价[J].西南农业学报, 2015, 28(3): 233-238.
- REN J, YUAN X, BIAN C M, et al. Risk assessment on heavy metal pollution of paddy soil around baiyun industrial park, Guiyang [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2015, 28(3): 233-238.
- [9] 赵科理,刘杏梅,徐建明.浙江省水稻产地环境镉污染分布及其风险评价[J].土壤通报, 2009, 40(2): 192-197.
- ZHAO K L, LIU X M, XU J M, et al. Pollution distribution and risk assessment of soil Cd in rice-production areas in Zhejiang Province[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, 40(2): 192-197.
- [10] 杨琼,杨忠芳,刘旭,等.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, 2022, 43(1): 49-60.
- YANG Q, YANG Z F, LIU X, et al. 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, 2022, 43(1): 49-60.
- [11] WEN Y B, LI W, YANG Z F, et al. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China[J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113645.
- [12] 李子杰,孟源思,郑梦蕾,等.某流域农田土壤-水稻系统重金属空间变异特征及生态健康风险评价[J].农业环境科学学报, 2021, 40(5): 957-968.
- LI Z J, MENG S Y, ZHENG M L, et al. Spatial variability and ecological health risk assessment of heavy metals in farmland soil-rice system in a watershed of China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 957-968.
- [13] 夏蔓蔓,何腾兵.土壤-水稻镉生物有效性预测模型研究进展[J].天津农业科学, 2019, 25(2): 12-17, 36.
- XIA M M, HE T B. Research progresses on prediction models of cadmium bioavailability in soil-rice system [J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2019, 25(2): 12-17, 36.
- [14] LONG Z D, YUAN L X, HOU Y Z, et al. Spatial variations in soil selenium and residential dietary selenium intake in a selenium-rich county, Shitai, Anhui, China[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2018, 50: 111-116.
- [15] XING K, ZHOU S B, WU X G, et al. Concentrations and characteristics of selenium in soil samples from Dashan region, a selenium-enriched area in China[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2015, 61(6): 889-897.
- [16] 邢琛,周守标,赵冰,等.大山村地区土壤硒等元素含量及硒与其它元素相关性分析[J].安徽师范大学学报(自然科学版), 2020, 43(3): 249-257.
- XING C, ZHOU S B, ZHAO B, et al. Contents of selenium(Se) and other elements in soil of dashan area and correlation between selenium(Se) and other elements[J]. Journal of Anhui Normal University(Natural Science), 2020, 43(3): 249-257.
- [17] 贾十军.安徽省富硒土壤评价标准及富硒土壤成因浅析[J].华东地质, 2013, 34(2): 133-137.
- JIA S J. Evaluation standards and genesis of selenium-rich soil in Anhui Province[J]. East China Geology, 2013, 34(2): 133-137.
- [18] 徐聪,刘媛媛,孟凡乔,等.农产品硒含量及与土壤硒的关系[J].中国农学通报, 2018, 34(7): 96-103.
- XU C, LIU Y Y, MENG F J, et al. Selenium content in agricultural products and its relationship with soil selenium[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018, 34(7): 96-103.
- [19] 吴跃东,向钊,马玲,等.安徽石台大山地区硒的地球化学研究[J].矿物岩石, 2007, 27(4): 53-59.
- WU Y D, XIANG F, MA L, et al. The geochemistry study of selenium in the stone mountain area of Anhui Province[J]. Mineralogy and Petrology: 2007, 27(4): 53-59.
- [20] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范[S]. 北京: 中国地质出版社, 2016.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0295—2016 Code for land quality geochemical evaluation[S]. Beijing: China Geological Press (in Chinese), 2016.
- [21] 陈亮,姜莘红,陈灿.不同类型蔬菜中7种重金属含量差异及人体健康风险[J].环境科学与技术, 2021, 44

- (S2); 366-375.
- CHEN L, JIANG P H, CHEN C. The concentration and accumulation of potentially toxic elements in different vegetable types and health risk for vegetable consumption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44 (S2): 366-375.
- [22] 陆书玉. 环境影响评价[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 121-123.
- LU S Y. Environmental impact assessment [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 121-123.
- [23] 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. GB 2762—2017 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, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of People's Republic of China, China Food and Drug Administration. GB 2762—2017 National food safety standards limit of pollutants in food [S]. Beijing: Standards Press of China (in Chinese), 2017.
- [24] 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞. 贵州丹寨县土壤-水稻中硒和重金属的积累及迁移特征[J]. *地球与环境*, 2022, 50(1): 58-65.
- HONG T, KONG X S, YUE X F. Translocation and accumulation of selenium and heavy metals in paddy soil-rice plant system in danzhai county, Guizhou Province[J]. *Earth and Environment*, 2022, 50 (1): 58-65.
- [25] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 基于 THQ 的锌冶炼厂周围人群食用蔬菜的健康风险分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27 (4): 672-678.
- ZHENG N, WANG Q C, ZHENG D M. Health risk assessment of heavy metals to residents by consuming vegetable irrigated around zinc smelting plant based THQ[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27 (4): 672-678.
- [26] KHAN M U, MALIK R N, MUHAMMAD S. Human health risk from heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in pakistan [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(10): 2230-2238.
- [27] SHEN L, XIA B C, DAI X K. Residues of persistent organic pollutants in frequently-consumed vegetables and assessment of human health risk based on consumption of vegetables in Huizhou, South China [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(10): 2254-2263.
- [28] USEPA. Risk assessment guidance for superfund, vol. I: Human health evaluation manual[R]. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1989: 15-28.
- [29] US EPA. Exposure factors handbook [R]. Washington: National Center for Environmental Assessment, 2011.
- [30] 翟凤英, 杨晓光. 中国居民营养与健康状况调查报告之二: 2002 膳食与营养素摄入状况[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006.
- ZHAI F Y, YANG X G. Survey report on nutrition and health status of Chinese residents: 2002 diet and nutrient intake status [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006.
- [31] 杨晓光, 翟凤英. 中国居民营养与健康状况调查报告之三: 2002 居民体质与营养状况[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006.
- YANG X G, ZHAI F Y. Survey report on nutrition and health status of Chinese residents: 2002 Residents' physical and nutritional status [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006.
- [32] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-986.
- [33] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. GB 15618—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: 中国环境出版社, 2018.
- Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. GB 15618—2018 Soil environmental quality risk control. standard for soil contamination of agricultural land [S]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese), 2018.
- [34] 杨净, 王宁. 夹皮沟金矿开采区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32 (3): 595-600.
- YANG J, WANG N. Assessment of potential ecological risk of heavy metals in soils from Jia-Pi-Gou gold mine area, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 595-600.
- [35] 余加平, 武俐, 赵同谦, 等. 丹江口水库淅川淹没区土壤中汞和砷的赋存特征及生态风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(1): 111-117.
- SHE J P, WU L, ZHAO T Q, et al. Distribution characteristics and the potential ecological risk of Hg and As in the soil of Xichuan submerged area in the Danjiangkou reservoir, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 111-117.
- [36] 王文华, 赵晨, 赵俊霞, 等. 包头某稀土尾矿库周边土壤重金属污染特征与生态风险评价[J]. *金属矿山*, 2017, 46(7): 168-172.
- WANG W H, ZHAO C, ZHAO J X, et al. Pollution

- characteristic and ecological risk assessment of heavy metals in soils around rare tailings in Baotou[J]. *Metal Mine*, 2017, 46(7): 168-172.
- [37] 中华人民共和国国家监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22499—2008 富硒稻谷[S]. 北京: 中国质检出版社, 2008.
- State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Administration Committee. GB/T 22499—2008 Selenium-enriched rice[S]. Beijing: China Quality Inspection Press (in Chinese), 2008.
- [38] 刘道荣, 李飞, 郑基滋, 等. 浙江临安东部地区土壤硒分布特征及影响因素[J]. *华东地质*, 2020, 4(1): 54-61.
- LIU D R, LI F, ZHENG J Z, et al. Distribution characteristics and influencing factors of selenium in soils in eastern Lin'an, Zhejiang Province[J]. *East China Geology*, 2020, 4(1): 54-61.

Ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice in a typical selenium-rich area of southern Anhui Province

TAO Chunjun¹, LI Minghui¹, MA Minghai², ZHANG Xiaorong¹, DU Guoqiang¹, LIANG Hongxia¹

(1. *Geological Survey of Anhui Province, Hefei 230001, Anhui, China*;

2. *School of Life and Environmental Sciences, Huangshan University, Huangshan 245041, Anhui, China*)

Abstract: In order to understand the ecological risk caused by heavy metals in soil-rice system in a typical selenium-rich area in southern Anhui Province. 43 rice grain samples and root soil samples were collected in the area. The ecological risk of heavy metal in soil-rice system was evaluated by single-factor pollution index and comprehensive pollution index method, hazard quotient method and potential ecological hazard index method. The results showed that all the rice samples reached the selenium enrichment standard. The ecological risk of Cd in rice grains and soil was high, with some rice samples exceeding the limit. The average THQ values inside the adults and children ingesting heavy metals through rice consumption were 0.897 and 1.076, respectively, indicating that children have higher health risks than adults, and Cd is the main influencing element. The study area is generally at slight ecological risk, while some Cd elements have reached moderate and strong ecological risk.

Key words: selenium-rich soil; heavy metal; rice; ecological risk assessment; southern Anhui Province