环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.9
第40卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第9期
2019年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第9期 2019年9月
Vol. 40, No. 9 Sep., 2019

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法

张云慧[1,2], 杜平[1*], 何赢[1,2], 仲小飞[1], 罗会龙[1], 秦晓鹏[1], 徐刚[2]
(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 相较于土壤重金属总量标准, 有效态含量限值与农产品质量相关性更强, 可更科学地指导土壤污染防治工作. 通过典型重金属污染区域案例研究, 在统计分析区域农田土壤重金属总量、有效态含量和不同水稻品种重金属蓄积量的基础上, 运用物种敏感性分布(SSD)法, 推定土壤中镉和铅的有效态含量限值. 结果表明, 大冶市农田土壤中 Cd 和 Cu 样本超标率分别是 90.7% 和 42.6%, 表明大冶市农田土壤存在较为广泛的 Cd 和 Cu 污染; 糙米 Cd 和 Pb 的含量分别有 50.9% 和 89.8% 的样本超标, 其平均值分别是相应农产品污染物限量标准的 2.95 倍和 6.75 倍, 表明大冶市稻米受 Cd 和 Pb 污染严重. 利用 Burr Ⅲ型分布拟合样品中 8 个水稻品种富集 Cd 和 Pb 的 SSD 曲线, 依据农产品中污染物限量标准推导计算得出, 保证 95% 水稻品种糙米不超标的土壤重金属 Cd 和 Pb 有效态含量限值分别为 0.02 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 0.005 $mg \cdot kg^{-1}$. 比较于该区域土壤中 Cd 有效态含量调查数据和其他国家或研究有效态含量限值, Cd 有效态含量推导限值较为科学, 可应用于当地土壤污染防治实践. 在大冶地区土壤 Pb 可能不是稻米 Pb 的主要来源, 水稻这一物种对于 Pb 有效态含量限值的推导不具有代表性, 同时缺乏稻米在低积累水平和不同土壤污染水平下对 Pb 的累积数据, 因而 Pb 有效态含量限值不具实际指导意义.

关键词: 农产品安全; 有效态含量限值; 物种敏感性分布; 镉; 铅
中图分类号: X171 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)09-4262-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201901196

Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety

ZHANG Yun-hui[1,2], DU Ping[1*], HE Ying[1,2], ZHONG Xiao-fei[1], LUO Hui-long[1], QIN Xiao-peng[1], XU Gang[2]
(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Based on the total and available concentrations of heavy metal elements in agricultural soil, and the concentrations of heavy metals in rice collected from Daye city, Hubei province, and the thresholds of available concentrations of heavy metals were derived by species sensitivity distribution (SSD). The over-standard rates of Cd and Cu in the soil were 90.7% and 42.6%, respectively, which indicates that agricultural soil in Daye city exhibits signs of Cd and Cu pollution. The rates of Cd and Pb were 50.9% and 89.8% in brown rice samples, respectively, which exceeds the safety standards of agricultural products. The SSD curves for Cd and Pb were fitted with Burr Ⅲ distribution based on the ratio of the concentration in brown rice and the available concentration in the soil. The hazardous concentrations (HC_5) were derived inversely from the agriculture product safety standards. The thresholds of available Cd and Pb were 0.02 $mg \cdot kg^{-1}$ and 0.005 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively. Compared with those of available Cd in other countries and studies, the threshold of available Cd is scientifically shown to be reasonable. Soil is not necessarily the main source of Pb in rice; thus, the rice species does not represent the derivation of the threshold of available Pb. Moreover, a lack of the accumulation data of Pb at low accumulation levels and multiple soil pollution levels leads to unreliable derivation. The results indicate that the threshold of available Pb does not have practical significance in soil pollution control.

Key words: agricultural product quality; threshold of available concentration; species sensitivity distribution; Cd; Pb

中国农田土壤重金属污染形势较为严峻[1,2]. 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国农田土壤点位超标率达 19.4%, 其中重金属污染突出. 据统计, 我国约有 2000 万 hm^2 农田受重金属污染, 占耕地总面积的六分之一[3,4]. 文献[5]于 2018 年 6 月 22 日正式颁布实施, 它以保护食用农产品质量安全为主要目标, 制定了基于土壤总量的风险筛选值和管制值. 土壤环境质量标准在土壤污染分级管理方面发挥了重要作用, 但在农产品安全保障方面也存在明显的局限性. 土壤中重金属的生态风险不仅与总量相关, 更大程度上取决于其存在的形态. 有效态是总量中易被植物吸收的部分[6], 相较于总量更能反映重金属实际的供给水平. 国际上, 德国、日本、瑞士等发达国家已经将基于有效态的标准纳入到本国的土壤环境标准体系中[7]. 目前稳定化技术在农田土壤修复中广泛应用, 该技术以降低土壤有效态为主要目的, 但我国尚无相关标准以评估该技术的修复效果. 而且国内有关土壤重金属基准的研究多集中于基于总量的阈值推定[8~12], 对重金属有效态含量限值的研究较

收稿日期: 2019-01-23; **修订日期**: 2019-04-02
基金项目: 广西科学研究与技术开发计划重大专项(桂科重1598014-4); 国家自然科学基金项目(41501350)
作者简介: 张云慧(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染防治, E-mail: zyh462007@outlook.com
* 通信作者, E-mail: duping@craes.org.cn

少. 因此，有必要开展土壤重金属有效态含量限值研究，将有效态含量限值标准，纳入土壤环境质量标准体系.

土壤环境标准的推导和制定主要以保护人体健康或生态系统为目的，或考虑土壤污染对地下水和农产品安全的影响[13]. 对于人体健康的保护，标准值主要采用建立暴露模型的方式，基于人体在吸入、摄入或皮肤接触等不同暴露途径下对污染物的暴露水平确定. 而保护生态系统或农产品安全为主要目标的标准，一般通过对植物、土壤微生物等相关的毒理学数据进行统计分析，利用物种敏感性分布(species sensitivity distribution，SSD)法、评价因子法等方法确定不同保护程度的浓度水平来制定，或者由农产品污染物限量标准利用回归分析推导得出[9, 10, 13~15]. 对于土壤重金属有效态含量限值的推导，不同国家选用的方法有所不同，如日本通过建立以保护人体健康为目标的暴露模型，基于人或动物的无可见有害作用水平确定每日耐受摄入量(tolerable daily intake，TDI)，在通过饮用水摄入10% TDI 的假设下，计算土壤溶出标准[16]；德国土壤重金属的触发值由硝酸铵提取，通过对农作物与土壤提取态数据进行回归分析反推而得[17]. 本文则选用SSD 法用于推定重金属有效态含量限值. 一般地，SSD 法是土壤质量标准的推导的首选方法[18]，其通过概率分布模型拟合污染物的毒理学数据，并根据可接受的风险水平，获取拟合曲线上不同百分位的浓度值(hazardous concentration，HC_p)作为基准值[19]. 在SSD 法的应用中，建立表征作物对重金属富集规律的特征数据是以农产品污染物限量标准推导基准值为基础. 富集系数是作物可食用部重金属含量与土壤重金属总量的比值，能够反映重金属由土壤向植物迁移累积的程度[20]，在土壤环境基准的推导中得到广泛地认可和应用[8~10]. 本研究依据富集系数的求取方法，用作物可食用部重金属含量与土壤重金属有效态含量的比值作为作物富集重金属的特征数据，并以此拟合 SSD 曲线.

本研究主要有两个目标：①利用土壤和水稻中重金属的含量数据，建立以保护农产品安全为主要目标的有效态含量限值推导方法；②推导适用于大冶地区、保护 95% 水稻品种糙米不超标的 Cd 和 Pb 有效态含量限值，以期为该区域土壤污染防治工作提供参考与指导.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

大冶市位于湖北省东南部，位于东经 114°31′~115°20′，北纬 29°40′~30°15′之间，海拔高度 120~200 m，当地年平均气温 16.9℃，年平均降水量1 385.8 mm. 大冶市矿产资源丰富，开采历史悠久，是我国重要的有色金属生产基地，据统计，建国以来，大冶市累计向国家提供铁矿石 1.74 亿 t、铜矿石 1.32 亿 t、煤炭3 085万 t. 大冶市长期高强度的金属采矿和冶炼活动对当地的农田土壤造成严重的污染[21].

1.2　样品采集与测定

在大冶全市范围农田中采集整株成熟期水稻样品并取根系土壤，每一个采样点取多株水稻和多个根系土壤制作混合样，共获取 109 个土壤样品和对应的水稻样品，涉及 8 个水稻品种. 采集的水稻样品先后用自来水和去离子水冲洗干净，分离取得稻谷样品.

实验分析前，植物样品在 70℃下烘干 72 h；稻谷烘干后去壳得到糙米. 糙米利用硝酸-高氯酸联合消解，土壤样品风干过 100 目筛后利用氢氟酸-硝酸-高氯酸联合消解，所得消解液采用 ICP-MS (7500c，Agilent，美国)测定 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的浓度.

土壤重金属有效态的提取，采用氯化钙提取法[22]. 称取 3 g 土壤样品加入 30 mL 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液，在 20℃下振荡 2 h，离心分离. 上清液用 0.45 μm 的滤膜过滤，所得滤液用 ICP-MS 测定.

土壤 pH 以土壤质量与水体积比 1∶2.5，利用电极法(FE20/FG2，Mettler-Toledo，瑞士)测定. 有机质含量由采用 N/C 分析仪(Multi N/C 2100s，Analytik Jena AG，德国)测定的有机碳含量换算而得. 土壤粒径由激光粒度分析仪(LA950，Horiba，日本)测定. CEC 参考依照文献[23]中的醋酸铵法测定.

1.3　研究方法

1.3.1　物种敏感性分析法与 BurrⅢ拟合模型

SSD 法基于已知生态毒理学实验结果的物种能够代表环境中物种总体的敏感性这一假设，根据毒理学数据估计物种敏感性的可能分布，以此计算保护一定比例物种的浓度阈值[24]. 利用 SSD 法推导土壤重金属有效态含量限值，主要有 4 个步骤：①毒理数据获取；②数据处理；③SSD 曲线拟合和 HC_5 获取；④阈值计算. 本研究所用毒理数据来自于对大冶市土壤重金属有效态含量和稻米重金属含量的测定. 土壤重金属有效态含量限值的具体推导过程如下：

计算重金属 m 在糙米中含量与土壤有效态含量的比值 X_m，表达式为：

$$X_m = \frac{C_{mp}}{C_{ms}} \quad (1)$$

式中，C_{mp}表示糙米中重金属含量（$mg \cdot kg^{-1}$），C_{ms}表示土壤重金属有效态含量（$mg \cdot kg^{-1}$）.

求取某水稻品种对应点位 X_m 的几何平均值，表达式为：

$$\overline{X_m} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} X_{mi}} \quad (2)$$

式中，n 表示水稻品种对应的点位总数，X_{mi}表示第 i 个点位的 X_m 值.

每种水稻的$\overline{X}_m$ 取倒数，得到 $1/\overline{X}_m$，然后将 $1/\overline{X}_m$ 输入到拟合模型中拟合 SSD 曲线. Log-logistic、Log-normal 和 BurrⅢ等参数模型常用于 SSD 曲线的拟合[25, 26]. 本研究采用 BurrⅢ型分布拟合 SSD 曲线. BurrⅢ型分布对数据的拟合具有灵活、稳定的特点，在澳大利亚和新西兰的环境基准制定及环境风险评价中被推荐使用[27]. BurrⅢ型分布的函数表达式为：

$$y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{b}{x}\right)^c\right]^k} \quad (3)$$

式中，b、c 和 k 为方程的 3 个参数，SSD 曲线的拟合运用计算软件 Burrlioz 2.0 完成.

SSD 曲线的 HC_5 值通常用来推导环境质量标准[28]，通过 Burrlioz 2.0 软件拟合 SSD 曲线后获取 HC_5 值，通过农产品安全质量标准（S_{pm}）反推，得到有效态含量限值标准（$mg \cdot kg^{-1}$），其求取公式为：

$$S_{am} = S_{pm} \times HC_5 \quad (4)$$

1.3.2 土壤重金属污染评价

采用单因子指数法对农田土壤进行污染评价，某一污染因子的污染指数等于该因子的实测值与相应标准值的比值. 本研究以筛选值为参照计算污染指数，其计算公式为：

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (5)$$

式中，P_i 为污染物 i 的污染指数；C_i 为污染物 i 的实测值，S_i 为污染物的筛选值. 每个点位参照的筛选值根据 pH 所在的范围确定.

1.4 数据分析与处理

数据的分析与处理使用 SPSS19.0 和 Excel 2016 完成，采用 Origin 2018 绘图. 采用 Kolmogorov-Smirnov 法对数据进行正态性检验；土壤重金属的超标率参照筛选值计算.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属全量和有效态含量特征

调查区土壤基本理化性质为：土壤 pH 4.48 ~ 7.49，有机质含量 1.0% ~ 9.3%，CEC 105.35 ~ 223.63 $cmol \cdot kg^{-1}$，黏粒 0.7% ~ 24.2%，粉粒 10.3% ~ 55.3% 和砂粒 10.8% ~ 58.7%. 其中，78.0% 的土壤 pH 低于 6.5，表明该地区大部分农田土壤偏酸性. 由表 1 和图 1 可知，大冶市稻田土壤中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的含量范围分别为 0.25 ~ 6.45、12.84 ~ 60.47、27.04 ~ 655.68 和 34.57 ~ 211.46 $mg \cdot kg^{-1}$. 4 种重金属元素的变异系数分别为 85.6%、22.9%、125.4% 和 40.6%，其中 Cd 和 Pb 的变异程度较大. 根据文献[5]，Cd、Pb、Cu 和 Zn 等 4 种重金属均设有筛选值标准，Cd 和 Pb 设有管制值标准. 4 种重金属的单因子评价的污染指数如图 1 所示，其小于 1 表示重金属浓度未超过筛选值，在 1 ~ 5 之间表示重金属含量介于筛选值和管制值之间，大于 5 则说明重金属含量大于管制值. Cd、Pb 和 Cu 分别有 90.7%、1.9% 和 42.6% 的点位污染指数大于 1，表明大冶市农田土壤可能存在较大范围的 Cd 和 Cu 污染. Pb 的污染指数最大值为 1.06，表明土壤 Pb 污染程度较小. Cd 的污染指数范围为 0.62 ~ 21.48，其中 6.4% 的样本 Cd 含量超过管制值，说明大冶市部分农田可能存在严重的 Cd 污染.

表 1 大冶市土壤重金属总量及有效态含量特征统计1)

Table 1 Characteristics of total and available concentrations of heavy metals in soil in Daye City

项目	重金属	范围 /$mg \cdot kg^{-1}$	中值 /$mg \cdot kg^{-1}$	平均值 /$mg \cdot kg^{-1}$	标准差 /$mg \cdot kg^{-1}$	变异系数 /%	偏度	峰度	正态性检验	超标率/%
总量	Cd	0.25 ~ 6.45	0.82	1.02	0.87	85.6	3.98	17.54	$P < 0.001$	90.7
	Pb	12.84 ~ 60.47	31.88	32.46	7.44	22.9	0.59	2.30	$P = 0.200$	1.9
	Cu	27.04 ~ 655.68	51.09	66.78	83.74	125.4	3.91	24.99	$P < 0.001$	42.6
	Zn	34.57 ~ 211.46	72.17	79.00	32.11	40.6	1.82	4.13	$P < 0.001$	0
有效态	Cd	0.01 ~ 0.88	0.09	0.12	0.14	116.53	3.64	15.28	$P < 0.001$	—
	Pb	0.02 ~ 2.62	0.33	0.10	0.29	290.15	6.46	47.01	$P < 0.001$	—
	Cu	0.03 ~ 31.82	0.05	1.28	5.05	396.14	4.19	17.54	$P < 0.001$	—
	Zn	0.01 ~ 24.28	0.08	1.32	3.55	269.23	4.61	23.69	$P < 0.001$	—

1）正态性检验中，$P > 0.05$ 表明数据符合正态分布，下同

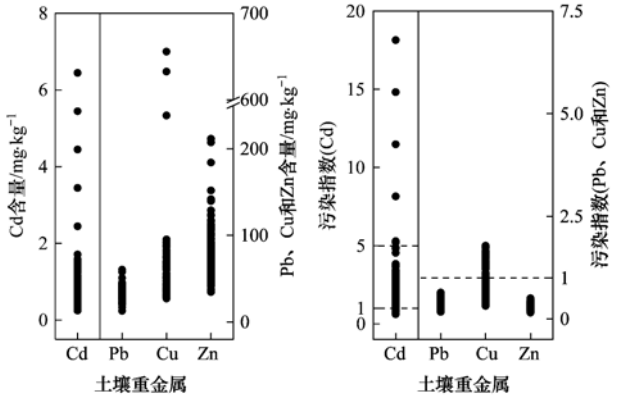

图 1　土壤 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的含量和污染指数

Fig. 1　Concentrations and single factor indices of Cd, Pb, Cu, and Zn in soil

Cd、Pb、Cu 和 Zn 的有效态含量范围分别为 0.01 ~ 0.88、0.02 ~ 2.62、0.03 ~ 31.82 和 0.01 ~ 24.28 mg·kg^{-1}，其平均值分别是 0.12、0.10、1.28 和 1.32 mg·kg^{-1}. 4 种重金属有效态含量的变异系数分别为 116.5%、290.2%、396.1% 和 269.2%. 与全量相比，有效态的变异系数更大，表明有效态含量比全量变异程度更大，这是由于有效态含量除了重金属总量的影响，还受到土壤理化性质（pH、有机质和质地等）、植物根际作用等众多因素的影响[29].

2.2　糙米重金属含量及累积特征

由表 2 可知，大冶市水稻糙米中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的含量范围分别为 0.03 ~ 4.90、0.02 ~ 4.04、0.20 ~ 10.08 和 15.34 ~ 91.23 mg·kg^{-1}，其平均值分别为 0.59、1.35、0.40 和 26.68 mg·kg^{-1}. 根据《食品中污染物限量》（GB 2762-2017），糙米 Cd 和 Pb 的含量平均值分别是相应农产品污染物限量标准的 2.95 倍和 6.75 倍，样本超标率分别为 50.9% 和 89.8%，表明 Cd 和 Pb 是稻米的主要污染元素，与 Cai 等[30]报道的结果一致. 其中，在本研究中，土壤 Pb 总量为（32.46 ± 7.44）mg·kg^{-1}，几乎所有（97.1%）的样品 Pb 含量未超过筛选值，但糙米中近 90% 的样品 Pb 含量超过食品限量标准. 李永华等[31]研究铅锌矿区水稻对 Pb 的累积效应，同样观察到土壤 Pb 含量未超标而稻米 Pb 含量超标的现象. 可能的原因是稻米中的 Pb 蓄积除来源于土壤外，还可能来源于大气沉降等[32~34]. 这一结果也暴露了基于总量评价土壤环境质量的弊端，其无法反映土壤污染对农产品安全的真实风险.

表 2　大冶市水稻糙米中重金属含量特征统计

Table 2　Characteristics of the concentrations of heavy metals in brown rice in Daye City

重金属	范围 /mg·kg^{-1}	中值 /mg·kg^{-1}	平均值 /mg·kg^{-1}	标准差 /mg·kg^{-1}	变异系数 /%	偏度	峰度	正态性检验	超标率 /%
Cd	0.03 ~ 4.90	0.23	0.59	0.87	147.7	2.67	8.22	$P < 0.001$	50.9
Pb	0.02 ~ 4.04	1.21	1.35	0.58	43.2	0.83	2.54	$P < 0.001$	89.8
Cu	0.20 ~ 10.08	3.39	0.40	1.36	340.2	1.40	5.37	$P = 0.196$	—
Zn	15.34 ~ 91.23	24.44	26.68	9.80	36.7	1.17	7.59	$P < 0.001$	—

2.3　土壤重金属有效态含量限值推定

通过回归分析推导重金属有效态含量限值，可建立土壤总量和有效态的回归方程利用土壤总量标准反推，或者建立有效态和农产品可食用部含量的回归方程利用农产品污染物限量标准反推. 剔除异常值后，土壤重金属总量-有效态含量、稻米含量-有效态含量的相关关系如图 2 和图 3 所示. 从中可知，4 种重金属元素均无法建立显著的线性回归关系. 土壤中重金属有效态含量及水稻对重金属的蓄积受到土壤理化性质、水分管理、耕作方式和水稻品种等因素的影响[35~38]，本研究区土壤 pH、CEC 和质地等土壤性质差异很大，同时水稻品种众多，田间管理不一，由此基于野外数据难于建立直接的线性关系. 因此，本研究无法建立线性回归方程，利用土壤总量标准和农产品污染物限量标准反推有效态含量限值. 拟基于 SSD 法，采用 Burrlioz 2.0 拟合，利用《食品中污染物限量》（GB 2762-2017）中重金属含量限值标准，反向推定土壤中有效态含量限值. 由于食品限量标准未设定 Cu 和 Zn 的限量，因此本文仅对 Cd 和 Pb 进行有效态含量限值的推定.

按照公式（1）和（2）分别求取 8 个水稻品种 Cd 和 Pb 的 X_m 和 $\overline{X}_m$，结果如表 3 所示. 将每种水稻的 $\overline{X}_m$ 取倒数，得到 $1/\overline{X}_m$，将其输入到 Burrlioz 2.0 中进行拟合，分别得到 Cd 和 Pb 的 SSD 曲线（见图 4）. 获取 HC_5 值后利用公式（4）分别计算 Cd 和 Pb 的有效态含量限值，结果为 0.02 mg·kg^{-1} 和 0.005 mg·kg^{-1}.

2.4　推定限值与其他国家和研究限值对比

其他国家，以及根据不同研究的数据推导的 Cd 有效态含量限值如表 4 所示. 瑞士的土壤 Cd 溶出标准为 0.02 mg·kg^{-1}[39]. 本研究提出的 Cd 有效态含量限值与德国、瑞典等国家，以及由吕佳莉[40]的数据推导的限值相当，而且该限值处于调查区土壤有效态数据范围之内，在未超过该限值的样本

表 3 Cd 和 Pb 的 X 值范围和 $\overline{X}_m$

Table 3 The X values and geometrical mean

水稻品种	Cd		Pb	
	X_{Cd}	$\overline{X_{Cd}}$	X_{Cd}	$\overline{X_{Cd}}$
湘晚籼 12 号	2.22 ~ 9.01	3.86	21.91 ~ 89.55	34.26
深优 9588	0.15 ~ 40.85	10.04	7.65 ~ 131.06	19.43
粳两优 7124	0.88 ~ 4.26	2.36	16.63 ~ 51.62	24.75
黄华占	0.28 ~ 5.96	1.23	10.85 ~ 84.00	31.68
28 优 158	1.18 ~ 8.63	3.93	21.89 ~ 60.72	43.32
金优 38	1.39 ~ 44.83	7.50	14.37 ~ 106.93	31.93
鄂晚 15	0.83 ~ 10.08	2.32	20.13 ~ 55.35	30.33
晚粳 505	0.26 ~ 12.16	1.01	1.13 ~ 70.09	21.52

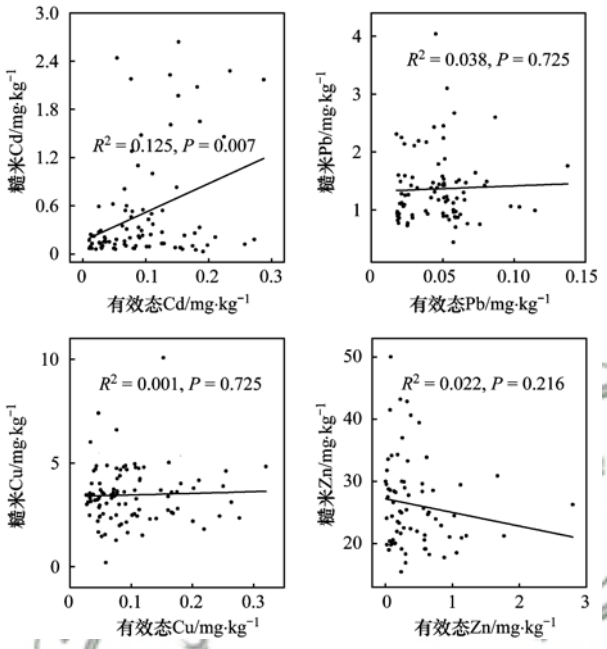

图 2 重金属糙米含量与有效态含量的相关关系

Fig. 2 Correlations of available concentrations of heavy metals and concentrations in brown rice

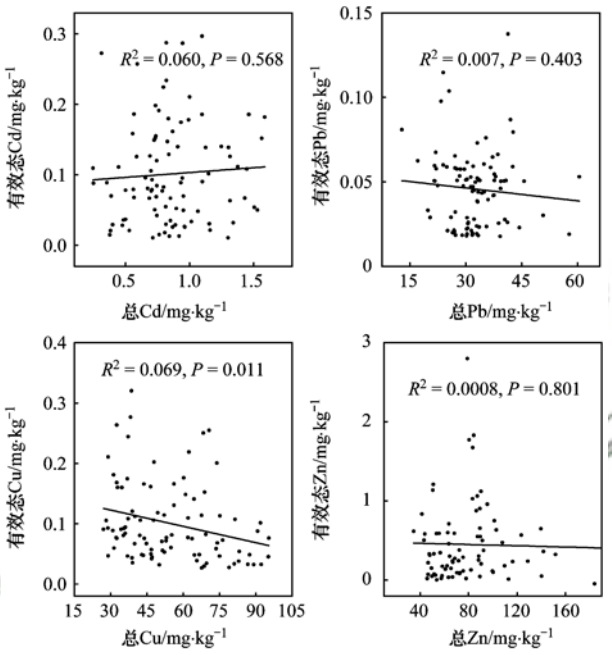

图 3 重金属有效态含量与总量的相关关系

Fig. 3 Correlations of available concentrations of heavy metals and total concentrations in soil

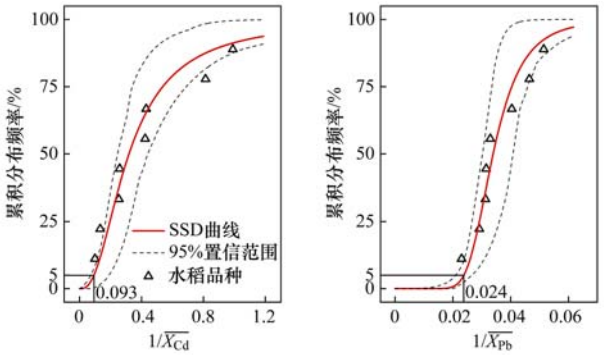

图 4 利用 BuurⅢ型分布拟合 SSD 曲线

Fig. 4 SSD curves for Cd and Pb among the eight rice cultivars

中，80% 以上的糙米 Cd 含量符合农产品质量标准，表明本研究推导的 Cd 有效态含量限值较为科学、有效. 本研究推导的 Cd 有效态含量限值与日本的 Cd 溶出标准，以及根据刘宏鸽等[41]和 Liu 等[42]的数据推导的限值差别很大. 日本的溶出标准是本研究推导限值的 5 倍，文献[42]的有效态含量限值，远高于其他地区，甚至超过土壤风险筛选值，而文献[41]推导的限值较低. 提取方法的不同可能是造成这种差别的重要原因之一，每个国家或研究选用的有效态提取方法不同，而不同方法的提取能力差别较大[43, 44]. 同样，推导方法也会影响有效态含量限值的推定，例如，日本 Cd 溶出标准并没有针对农用地而单独制定，其值由基于 TDI 的暴露模型推导而出[16]，由此可能造成与本研究推导值的差异. 土壤类型和性质、农作物品种等也是影响有效态含量限值推导的重要因素[9]. 因此，基于某一国家或地区的土壤-农产品数据推导的有效态含量限值，其适用范围应有所限制. 本研究推导的 Cd 有效态含量限值基于大冶市农田调查数据，可能仅适用于大冶地区. 目前大冶市正在积极建设土壤污染综合防治先行区，众多农田土壤修复项目陆续开展，有效态含量限值的确定对于当地土壤污染防治，尤其是以稳定化为主要工艺的修复工程，具有一定的指导意义.

物种的选择和毒理数据的质量是影响 SSD 拟合可靠性的重要因素[28]. 由于叶类蔬菜和谷物中的 Pb 在一定程度上受大气污染的影响，许多研究利用叶类蔬菜或谷物推定土壤 Pb 阈值或预测土壤 Pb 累积时均未取得理想效果[45, 46]. 而根类蔬菜的 Pb 主要来源于土壤，因此基于根类蔬菜等物种的累积数据可推导出可靠的 Pb 阈值[8]. 本研究主要关注水稻的安全问题，因此以水稻为核心物种进行了推导土壤中 Pb 有效态含量限值的试验性研究. 根据大冶地区土壤和糙米 Pb 的分布特征可推测大气沉降对水稻 Pb 积累有较大贡献，水稻这一物种对于 Pb 有效态含量限值的推导不具有代表性. 同时，由于研究区土壤中 Pb 含量较低，而几乎所有稻米样品的 Pb 含量超过相应的限量标准，Pb 的生物累积数据无法全面反映稻米对 Pb 的富集特征. 与实际调查数据对比进行校验，发现 Pb 有效态含量的推导限值低于研究区土壤中实际 Pb 有效态含量的下限，因此所推导的 Pb 有效态含量限值不具有实际指导意义. 为保证推导结果的科学性和准确性，应选择合理的代表性物种，深入研究作物中 Pb 的主要来源，并丰富生物累积数据，使其能够科学反映物种对 Pb 的累积信息.

表 4　部分国家以及根据不同研究数据推导的 Cd 有效态含量限值1)

Table 4　Food safety thresholds of available Cd in other countries and those derived from various references

来源	农产品污染物限量标准 /mg·kg^{-1}	提取方法	有效态含量限值 /mg·kg^{-1}	推导方法
日本标准	糙米 0.4	0.1 mol·L^{-1} HCl	0.1	暴露模型
德国标准	小麦和糙米 0.2	1 mol·L^{-1} NH_4NO_3	0.04	回归分析
文献[40]	糙米 0.2	0.1 mol·L^{-1} HCl	0.04	回归分析
文献[41]	糙米 0.2	0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$	0.0057	回归分析
文献[42]	糙米 0.2	0.05 mol·L^{-1} EDTA	2.58	回归分析
本研究	糙米 0.2	0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$	0.02	SSD 法

1) 日本土壤 Cd 的溶出标准为 0.01 mg·L^{-1}，其测定采用 1∶10 的液固比，由此换算成土壤含量为 0.1 mg·kg^{-1}

3　结论

(1)根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》，大冶市稻田土壤中 Cd、Cu 超标状况较为严重，样本超标率分别是 90.7% 和 42.6%. Cd、Pb、Cu 和 Zn 的有效态含量平均值分别是 0.12、0.10、1.28 和 1.32 mg·kg^{-1}，与总量相比，变异性更大. 根据《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)，大冶市糙米 Cd、Pb 含量均有样本超过限值标准，超标率分别为 50.9% 和 89.8%，说明 Cd 和 Pb 是稻米的主要污染物.

(2)土壤重金属总量与有效态含量、有效态含量与糙米含量无显著的线性回归关系，无法通过建立线性回归方程推导有效态含量限值. 利用上述调查数据，计算糙米重金属含量与土壤有效态含量的比值，并以此运用 BurⅢ型分布拟合 8 种水稻品种富集 Cd 和 Pb 的 SSD 曲线，推导基于农产品安全质量标准的 HC_5 作为有效态含量限值.

(3)利用本研究的推导方法，得到的 Cd 和 Pb 有效态含量限值分别是 0.02 mg·kg^{-1} 和 0.005 mg·kg^{-1}. Cd 有效态推导限值与德国和瑞典的有效态限值标准相当，且能通过实际调查数据校验，推定结果较为科学，可应用于当地农田污染防治实践. 大冶地区大气沉降对稻米中 Pb 的蓄积可能有较大贡献，水稻物种对于土壤中 Pb 有效态含量限值的推导不具有代表性，同时缺乏稻米在低积累水平和不同土壤污染水平下对 Pb 的累积信息，因而 Pb 有效态含量限值不具实际指导意义.

参考文献：

[1] Delang C O. Causes and distribution of soil pollution in China [J]. Environmental & Socio-economic Studies, 2017, **5**(4): 1-17.

[2] Xie H L, Wang W, Zhang X M. Evolutionary game and simulation of management strategies of fallow cultivated land: A case study in Hunan province, China [J]. Land Use Policy, 2018, **71**: 86-97.

[3] 景延秋, 袁秀秀, 王宇辰, 等. 农田土壤重金属污染及防治对策[J]. 湖南农业科学, 2016, (3): 42-45.
Jing Y Q, Yuan X X, Wang Y C, *et al*. Heavy metal contamination in cropland soil and control measures[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2016, (3): 42-45.

[4] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 2014, **29**(3): 315-320, 350.
Zhou J J, Zhou J, Feng R G. Status of China's heavy metal contamination in soil and its remediation strategy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2014, **29**(3): 315-320, 350.

[5] 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].

[6] 周启星, 滕涌, 展思辉, 等. 土壤环境基准/标准研究需要解决的基础性问题[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(1): 1-14.
Zhou Q X, Teng Y, Zhan S H, *et al*. Fundamental problems to be solved in research on soil-environmental criteria/standards [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(1): 1-14.

[7] 章海波, 骆永明, 李远, 等. 中国土壤环境质量标准中重金属指标的筛选研究[J]. 土壤学报, 2014, **51**(3): 429-438.

Zhang H B, Luo Y M, Li Y, *et al*. Screening of criteria for heavy metals for revision of the national standard for soil environmental quality of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, **51**(3): 429-438.

[8] Ding C F, Ma Y B, Li X G, *et al*. Derivation of soil thresholds for lead applying species sensitivity distribution: A case study for root vegetables[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **303**: 21-27.

[9] Ding C F, Ma Y B, Li X G, *et al*. Determination and validation of soil thresholds for cadmium based on food quality standard and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **619-620**: 700-706.

[10] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究Ⅴ. 镉在土壤-作物系统中的富集规律与农产品质量安全[J]. 土壤学报, 2010, **47**(4): 628-638.
Zhang H Z, Luo Y M, Zhang H B, *et al*. Study on soil environmental quality guidelines and standards Ⅴ. Modeling of cadmium uptake in soil-crop systems for human food safety in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, **47**(4): 628-638.

[11] 谢正苗, 李静, 陈建军, 等. 中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准的研究[J]. 生态毒理学报, 2006, **1**(2): 172-179.
Xie Z M, Li J, Chen J J, *et al*. Study on guidelines for health risk to heavy metals in vegetable plantation soils in China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2006, **1**(2): 172-179.

[12] 王小庆, 韦东普, 黄占斌, 等. 物种敏感性分布法在土壤中铜生态阈值建立中的应用研究[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(6): 1787-1794.
Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, *et al*. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for copper in soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(6): 1787-1794.

[13] 周启星, 滕涌, 林大松. 污染土壤修复基准值推导和确立的原则与方法[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(2): 205-214.
Zhou Q X, Teng Y, Lin D S. The principles and methods of deriving and determining remediation criteria for contaminated soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, **32**(2): 205-214.

[14] 徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 等. 不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1667-1678.
Xu M, Yan Z G, He M M, *et al*. Human health risk-based environmental criteria for soil: a comparative study between countries and implication for China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 1667-1678.

[15] 丁昌峰, 李孝刚, 王兴祥. 我国两种典型土壤汞的安全阈值研究——以根茎类蔬菜为例[J]. 土壤, 2015, **47**(2): 427-434.
Ding C F, Li X G, Wang X X. Food safety thresholds of mercury for two typical soils of China——a case study for rootstalk vegetables[J]. Soils, 2015, **47**(2): 427-434.

[16] 日本环境省. 指定基準値の設定の考え方[EB/OL]. https://www. env. go. jp/water/dojo/sesaku _ kondan/06/mat02. pdf, 2008-01-09.

[17] Carlon C, D'Alessandro M, Swartjes F A. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonisation[R]. Ispra: European Commission Joint Research Centre, 2007.

[18] Posthuma L, Traas T P, Suter G W. General introduction to species sensitivity distributions[J]. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, 2001, **141**(905): 510-523.

[19] Shi R, Yang C H, Su R H, *et al*. Weighted species sensitivity distribution method to derive site-specific quality criteria for copper in Tai Lake, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(22): 12968-12978.

[20] 潘根兴, Chang A C, Page A L. 土壤-作物污染物迁移分配与食物安全的评价模型及其应用[J]. 应用生态学报, 2002, **13**(7): 854-858.
Pan G X, Chang A C, Page A L. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil-crop system for human food security[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, **13**(7): 854-858.

[21] 胡学玉, 孙宏发, 陈德林. 大冶矿区土壤重金属积累对土壤酶活性的影响[J]. 生态环境, 2007, **16**(5): 1421-1423.
Hu X Y, Sun H F, Chen D L. Influence of heavy metals pollution on the activities of soil enzyme in Daye mineral district in Hubei province, China[J]. Ecology and Environment, 2007, **16**(5): 1421-1423.

[22] 张丹, Verloo M, Demeyer A. 堆肥对土壤主要营养元素可溶性的影响——以 0.01 M $CaCl_2$ 作浸提剂[J]. 山地学报, 1999, **17**(3): 280-283.
Zhang D, Verloo M, Demeyer A. Solubility of macronutrients in a compost amended soil with 0.01M calcium chloride extraction reagent[J]. Journal of Mountain Science, 1999, **17**(3): 280-283.

[23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 12-24.

[24] Li H L, Sun Z Q, Qiu Y H, *et al*. Integrating bioavailability and soil aging in the derivation of DDT criteria for agricultural soils using crop species sensitivity distributions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **165**: 527-532.

[25] Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, *et al*. Species sensitivity distributions: data and model choice[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, **45**(1-12): 192-202.

[26] 孙聪, 陈世宝, 宋文恩, 等. 不同品种水稻对土壤中镉的富集特征及敏感性分布(SSD)[J]. 中国农业科学, 2014, **47**(12): 2384-2394.
Sun C, Chen S B, Song W E, *et al*. Accumulation characteristics of cadmium by rice cultivars in soils and its species sensitivity distribution[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, **47**(12): 2384-2394.

[27] Hose G C, Van Den Brink P J. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, **47**(4): 511-520.

[28] Duboudin C, Ciffroy P, Magaud H. Effects of data manipulation and statistical methods on species sensitivity distributions[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, **23**(2): 489-499.

[29] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物探与化探, 2014, **38**(6): 1097-1106.
Zhou G H. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, **38**(6): 1097-1106.

[30] Cai L M, Xu Z C, Qi J Y, *et al*. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near Tonglushan mine in Hubei, China[J]. Chemosphere, 2015, **127**: 127-135.

[31] 李永华, 杨林生, 姬艳芳, 等. 铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 196-201.
Li Y H, Yang L S, Ji Y F, *et al*. Lead uptake by plant in soil-plant system at lead-zinc deposit area of western Hunan province[J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 196-201.

[32] Tian K, Hu W Y, Xing Z, *et al*. Determination and evaluation of heavy metals in soils under two different greenhouse vegetable production systems in eastern China[J]. Chemosphere, 2016, **165**: 555-563.

[33] Yang J, Chen T B, Lei M, *et al*. New isotopic evidence of lead contamination in wheat grain from atmospheric fallout [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(19): 14710-14716.

[34] Feng J F, Wang Y X, Zhao J, *et al*. Source attributions of heavy metals in rice plant along highway in Eastern China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(7): 1158-1164.

[35] Fernandez C, Labanowski J, Cambier P, *et al*. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn and Pb distributions in soil profiles[J]. European Journal of Soil Science, 2010, **58**(3): 547-559.

[36] Yang Z J, Jing F, Chen X M, *et al*. Spatial distribution and sources of seven available heavy metals in the paddy soil of red region in Hunan Province of China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, **190**: 611.

[37] Shi J, Li L Q, Pan G X. Variation of grain Cd and Zn concentrations of 110 hybrid rice cultivars grown in a low-Cd paddy soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(2): 168-172.

[38] Ashraf U, Hussain S, Akbar N, *et al*. Water management regimes alter Pb uptake and translocation in fragrant rice[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **149**: 128-134.

[39] 赵晓军, 陆泗进, 许人骥, 等. 土壤重金属镉标准值差异比较研究与建议[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1491-1497.
Zhao X J, Lu S J, Xu R J, *et al*. Soil heavy metal cadmium standard limit and range of background value research [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1491-1497.

[40] 吕佳莉, 刘小娟, 王振涛, 等. 太原市污灌区土壤镉和铅有效态研究[J]. 山西农业科学, 2015, **43**(12): 1632-1637.
Lv J L, Liu X J, Wang Z T, *et al*. Study on available contents of Cd and Pb in sewage-irrigated soils in Taiyuan[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2015, **43**(12): 1632-1637.

[41] 刘宏鸽, 宋静, 潘云雨, 等. 基于稻米食品卫生标准的天津潮土 Cd 临界值研究[J]. 生态与农村环境学报, 2013, **29**(2): 220-224.
Liu H G, Song J, Pan Y Y, *et al*. Food hygienic standard based cd threshold value of fluvo-aquic soils in Tianjin for rice production[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, **29**(2): 220-224.

[42] Liu B L, Ai S W, Zhang W Y, *et al*. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **609**: 822-829.

[43] 荆延德, 何振立, 杨肖娥. 稻菜轮作制下土壤有效态汞提取剂和提取条件研究[J]. 水土保持通报, 2012, **32**(4): 185-189.
Jing Y D, He Z L, Yang X E. Extractants and extraction conditions for available Hg in soil of a rice-vegetable rotation system[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2012, **32**(4): 185-189.

[44] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. 干旱环境监测, 2006, **20**(3): 153-158.
Chen F X, Wei S Q. Study of chemical extraction of heavy metals in soil[J]. Arid Environmental Monitoring, 2006, **20**(3): 153-158.

[45] Mcgrath S P, Zhao F J. Concentrations of metals and metalloids in soils that have the potential to lead to exceedance of maximum limit concentrations of contaminants in food and feed[J]. Soil Use and Management, 2015, **31**(S1): 34-45.

[46] Hough R L, Breward N, Young S D, *et al*. Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations [J]. Environmental Health Perspectives, 2004, **112**(2): 215-221.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2019

CONTENTS