

doi: 10.12029/gc20200411001

王懿铮, 杨忠芳, 刘旭, 李程, 季文兵, 张起钻, 卓小雄, 王磊. 2023. 广西贵港市覃塘区土壤 Cu 地球化学特征与生态健康研究[J]. 中国地质, 50(1): 237-248.

Wang Yizheng, Yang Zhongfang, Liu Xu, Li Cheng, Ji Wenbing, Zhang Qizuan, Zhuo Xiaoxiong, Wang Lei. 2023. Geochemical characteristics of copper in soil of Qintang district, Guigang city, Guangxi and its ecological health research[J]. Geology in China, 50(1): 237-248(in Chinese with English abstract).

# 广西贵港市覃塘区土壤 Cu 地球化学特征与生态健康研究

王懿铮<sup>1</sup>, 杨忠芳<sup>1</sup>, 刘旭<sup>1</sup>, 李程<sup>1</sup>, 季文兵<sup>1</sup>, 张起钻<sup>2</sup>, 卓小雄<sup>2</sup>, 王磊<sup>3,4</sup>

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局, 广西南宁 530023; 3. 广西壮族自治区第四地质队, 广西南宁 530031; 4. 广西土地质量地球化学评价办, 广西南宁 530023)

**摘要:**【研究目的】铜(Cu)是人体必需的微量元素之一, 适量摄入 Cu 十分重要, 但缺乏或过量摄入 Cu, 对人体健康也有损害。因此, 通过获知每个人日摄入 Cu 含量范围, 进而确定农产品与土壤的 Cu 含量最佳范围对保障人体健康至关重要。【研究方法】本文以广西贵港市覃塘区为研究区, 依据研究区内居民膳食结构调查结果, 以及 1:5 万土地质量地球化学调查获取的土壤、农作物及根系土中 Cu 含量, 研究了土壤与水稻籽实中 Cu 含量特征与空间分布规律, 分析了水稻籽实吸收 Cu 元素的影响因素, 研究构建了水稻籽实 Cu 含量预测模型, 推算出研究区内安全开发、种植水稻的土壤 Cu 含量最佳范围。【研究结果】研究区土壤 Cu 含量范围为 6~74 mg/kg, 平均值、中位值分别为 28 mg/kg、26 mg/kg, 仅有 1.6% 超过了 GB15618 中规定的 Cu 含量风险筛选值, 且主要分布在碳酸盐岩出露区, 该地区土壤中普遍发育铁锰结核, 土壤 Cu 等重金属生物活性较低。研究区水稻 Cu 含量范围为 0.790~4.440 mg/kg, 平均值、中位值为 2.452 mg/kg、2.718 mg/kg, 60 件水稻样品均未超过 NY861-2004 规定的 Cu 限量值。【结论】研究区内为保障人体健康、降低生态风险的水稻 Cu 含量最佳范围为 0.615~8.204 mg/kg。研究区内安全开发、种植水稻的土壤 Cu 含量最佳范围为 684 mg/kg。

**关键词:** Cu; 预测模型; 生态健康; 膳食结构; 土壤地球化学; 环境地质调查工程; 广西

**创新点:**以膳食结构调查结果为指导, 通过构建水稻籽实 Cu 预测模型, 最终推导出富 Cu 水稻及土壤阈值范围。

中图分类号: S153 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2023)01-0237-12

## Geochemical characteristics of copper in soil of Qintang district, Guigang city, Guangxi and its ecological health research

WANG Yizheng<sup>1</sup>, YANG Zhongfang<sup>1</sup>, LIU Xu<sup>1</sup>, LI Cheng<sup>1</sup>, JI Wenbing<sup>1</sup>, ZHANG Qizuan<sup>2</sup>, ZHUO Xiaoxiong<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>3,4</sup>

(1. School of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Guangxi Bureau of Geology

收稿日期: 2020-04-11; 改回日期: 2020-05-20

基金项目: 广西壮族自治区国土资源厅“广西中东部地区土壤硒元素和重金属元素地球化学研究”(桂国土资发[2015]44号)和“广西土壤 Se、Ge、Cd 等元素异常成因与生态效应研究”(桂国土资函[2017]2676号)联合资助。

作者简介: 王懿铮, 女, 1997 年生, 硕士生, 地球化学专业; E-mail: wangyizheng1997@126.com。

通讯作者: 杨忠芳, 女, 1961 年生, 教授, 主要从事生态地球化学工作; E-mail: zfyang01@126.com。

and Mineral Prospecting and Exploitation, Nanning 530023, Guangxi, China; 3. Geology Team No.4 of Guangxi Zhuang Autonomic Region, Nanning 530031, Guangxi, China; 4. Project Office of Land Quality Geochemical Assessment of Guangxi, Nanning 530023, Guangxi, China)

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

**[Objective]** Copper (Cu) is an essential trace element for humans, while moderate intake of Cu is important, deficiency or overdose of Cu can also be harmful to human health. Therefore, it is important to determine the optimal range of Cu content in agricultural products and soil by knowing the range of daily Cu intake for each person to safeguard human health. **[Methods]** In this paper, taking the Qintang District of the Guigang City of Guangxi as the study area, based on the investigation results of the dietary structure survey of the residents in Guangxi and the Cu content in the soil, crops, and root soil obtained from the 1:50000 land quality geochemical survey, the characteristics and spatial distribution of Cu content in the soil and rice were studied, the influencing factors of Cu absorption by rice are analyzed. A prediction model for the Cu content of rice was proposed and derived the optimal range of soil Cu content was for the safe development and cultivation of rice in the study area. **[Results]** The results showed that the soil Cu content in the study area ranged from 6~74 mg/kg, with mean and median values of 28 mg/kg and 26 mg/kg, respectively. Only 1.6% exceeded the risk screening value of Cu content specified in GB15618, and it is mainly distributed in the carbonate rock outcropping area. Fe-Mn nodules are widely distributed in this area, and the soil's biological activity of heavy metals such as Cu is relatively low. The range of rice Cu content in the study area is 0.790~4.440 mg/kg; the mean and median values are 2.452 mg/kg and 2.718 mg/kg, and 60 rice samples do not exceed the limit value of Cu specified in NY861-2004. **[Conclusions]** To protect human health and reduce ecological risks, the optimal range of copper intake in rice is 0.615~8.204 mg/kg. The prediction model of Cu content in rice is established, and it is concluded that the optimal range of safe development of copper in soil and rice cultivation is 6~84 mg/kg.

**Key words:** copper; prediction model; ecological health; diet pattern; soil geochemistry; environmental geological survey engineering; Guangxi

**Highlights:** Using the results of the dietary structure survey of the residents in Guangxi as a guide, the Cu-rich rice and soil threshold ranges were finally derived by the rice grain Cu content prediction model.

**About the first author:** WANG Yizheng, female, born in 1997, master candidate, majors in environmental geochemistry; E-mail: wanyizheng1997@126.com.

**About the corresponding author:** YANG Zhongfang, female, born in 1961, professor, mainly engaged in ecological geochemistry related research; E-mail: zfyang01@126.com.

**Fund support:** Supported by Department of land and resources of Guangxi Zhuang Autonomous Region "Geochemistry of selenium and heavy metal elements in soils of central and Eastern Guangxi" (Gui Guotu[2015]44) and "Study on the causes and ecological effects of Se, Ge, Cd and other elements in Guangxi soil" (Gui Guotu[2017]2676).

## 1 前 言

铜(Cu)对于维持生物的正常生理机能有着重要作用,是人体必需微量元素之一。Cu独特的电子结构可使其成为Cu蛋白和多种酶的组成元素,参与和调节生物的多种生命活动过程(Gall et al., 2015; 中国营养学会, 2016; 卢阳等, 2019)。Cu缺乏会导致骨骼发育异常,生长迟缓,糖和胆固醇代谢异常和导致患有阿尔茨海默症(Silvia et al., 2012; 肖飞等, 2013)。Cu摄入过量会增加患病风险,如关节炎、肿瘤的形成等(郭云鹤等, 2017)。在植物体中,

Cu在光合作用、呼吸作用、乙烯感应、活性氧清除和细胞壁重塑中发挥重要作用。Cu是营养元素,易被植物吸收利用(Adamo et al., 2014; Zhang et al., 2018)。Cu缺乏时植物生长速度减慢,幼芽畸变或变白,叶缘卷曲,顶端分生组织受损,最终导致植物产量减少(Dalcorso et al., 2013)。植物吸收过量Cu后,植物营养组织黄化,铁吸收能力降低(唐孟泉等, 2019)。生物Cu摄入不足和过量均有风险,有必要确定一个摄入量范围,既防止生物体的Cu摄入不足又防止过量摄入产生毒性(Kabata-Pendias and Mukherjee, 2005)。

中国颁布的《土壤环境质量农用地污染风险管控标准》(GB15618-2018)规定了土壤中Cu元素的限量值。在该标准中,从农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境角度,给出了Cu的风险筛选值,但没有风险管控值。目前仅有《粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量》(NY861-2004)规定水稻谷粒Cu含量限值为10 mg/kg,但并没有体现出Cu作为微量营养元素的下限值。因此,为保障人体健康,降低生态风险,需要解决水稻籽实、土壤Cu元素含量最佳范围问题。

重金属元素进入人体中的途径有很多种,如呼吸吸入、食物摄入、皮肤接触等(Amaya et al., 2013; Gall et al., 2015; Yousaf et al., 2016)。人体内90%的微量元素是通过食物摄入进入的(常玉虎等, 2015; Tóth et al., 2016; Hou et al., 2019; 马旭东等, 2022)。根据《中国居民膳食营养素参考摄入量》(WS/T 578.3—2017),中国成人每日Cu摄入量0.6~8 mg/d;日本成人每日Cu摄入量范围0.6~10 mg/d(郭俊生, 2013);美国成人每日Cu摄入量范围0.7~10 mg/d(顾景范, 2013)。不同国家和地区在地理位置、政治、经济、文化和思想观念的差异,导致了世界各国饮食结构不同。中国饮食整体结构上以谷类和蔬菜为主,肉类为辅;而西方国家在饮食结构上以牛肉、鸡肉、羊肉和海鲜为主,肉食的比率非常高。可见,虽然不同国家规定的日摄入量差异不大,但不同国家膳食结构差异很大,因此,对于主食中Cu的含量范围要求必然不同。

广西是中国双季稻的主要产区之一,水稻种植的历史悠久,同时,水稻也是广西最主要的粮食生产作物。广西居民膳食营养调查结果显示,成人人均米及其制品日摄入量为246.7 g(唐振柱, 2019),占广西成人每日食物总摄入量25.3%。因此,水稻中Cu等微量元素含量直接影响了广西居民人均微量元素摄入量。

近十年来,随着全国范围内的土地质量地球化学调查评价工作的深入开展,富硒(Se)土地开发如火如荼,富硒(Se)农产品生产不仅带动了当地经济发展,服务于人体健康,同时也提升了土地利用价值。与Se相比,对人体健康同样重要的Cu微量元素研究工作远远不能满足富Cu特色土地资源的生产应用,而中国人群对Cu摄入偏低。高俊全等

(2004)对10组不同性别-年龄组人群的Cu膳食摄入量进行了调查,结果表明中国各性别-年龄组的Cu摄入量均不同程度偏低,只有部分省市个别性别-年龄组的摄入量达到了中国营养学会推荐的膳食Cu的适宜摄入量的标准。

本文以广西贵港市覃塘区为研究区(图1),利用1:5万土地质量地球化学调查获得的水田表层土壤、水稻籽实与根系土Cu等指标测试数据,系统研究水稻籽实、水田表层土、根系土中Cu元素的空间分布特征、富集规律及其影响因素,开展水稻籽实Cu安全性评价,查清了土壤Cu生物活性影响因素,构建土壤-水稻籽实Cu含量预测模型。依据中国营养学会推荐的日均摄入Cu含量推荐值和研究区居民膳食营养调查结果,提出了为保障人体健康,降低生态风险的研究区水稻籽实、水稻种植区土壤Cu含量最佳范围值,为研究区特色土地资源开发提供了科学依据。

## 2 材料和方法

### 2.1 研究区概况

贵港市覃塘区位于广西壮族自治区中东部,地理坐标:108°58'48"E~109°18'E, 22°48'N~23°25'12"N(图1)。研究区以亚热带季风气候为主,气候温暖,热量丰富。年平均气温在16~23℃,年降水量为1500~2100 mm,是全国最高积温地区之一。覃塘区出露地层主要有寒武系、泥盆系、石炭系、二叠系、下三叠统、下白垩统。其中石炭系、二叠系主要为碳酸盐岩,分布在西北、西南地区。覃塘区位于广西山字型构造的弧顶与东弧接合部外缘,该区断裂褶皱发育,岩浆活动频繁,围绕大平天山和龙头山岩体的内、外接触带产出众多的金银铅锌矿床,如龙头山金矿、头闸银铅锌矿床等(李春平和吴启强, 2013;葛锐, 2019)。

覃塘区土地总面积135223.65 hm<sup>2</sup>。农用地104718.51 hm<sup>2</sup>,占土地总面积的77.44%。其中耕地61374.54 hm<sup>2</sup>,占土地总面积的45.39%;水田面积21502.22 hm<sup>2</sup>,占耕地面积的35.03%。覃塘区土壤母质主要以碳酸盐岩、硅质岩、砂页岩为主。覃塘区土类主要为水稻土以及赤红壤。水稻土中含有丰富的铁锰结核,含量在50%左右。水稻是研究区最主要的农作物(钟洁, 2013)。

水稻是研究区内居民主要口粮之一。根据《广

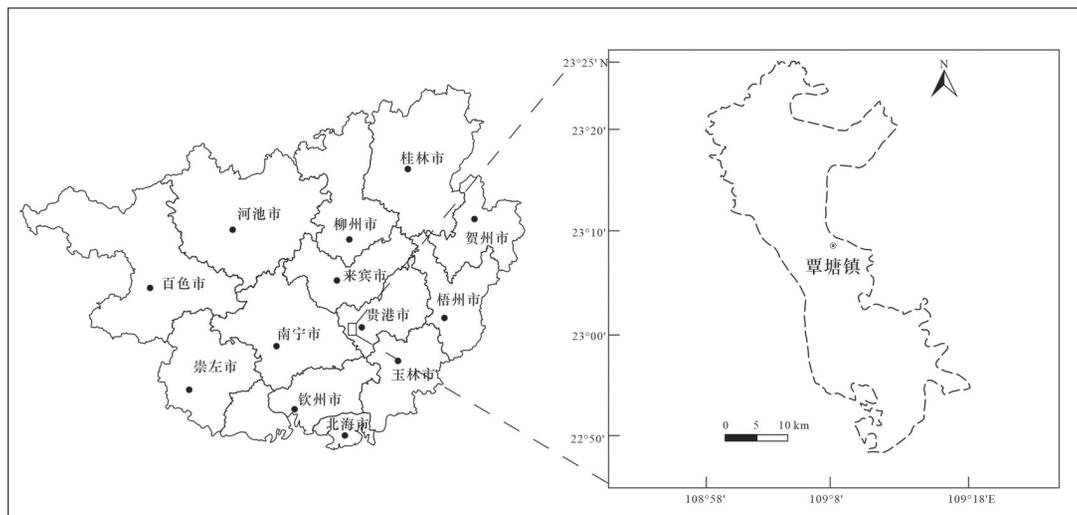


图1 研究区地理位置

Fig.1 The location of the study area

西居民膳食营养调查报告(2010—2015)》(唐振柱, 2019),广西成年居民每日稻米摄入量为246.7 g/d,占每日食物摄入量的25.3%。因此,研究区内居民的健康风险与稻米摄入有关。

本文采用的广西城乡居民膳食数据来源于2010—2012年中国营养与健康监测广西监测点数据,其中2个城市监测点(南宁市、北海市),3个农村监测点(凌云县、兴安县、宾阳县)。广西城乡居民膳食营养调查采用连续3天24小时膳食回顾法。该调查对象中18岁以上共有2063人,其中城市居民936人,农村居民1127人;男性居民940人,女性居民1123人。根据《广西居民膳食营养与健康状况报告(2010—2015)》得到的广西城乡居民18岁以上人群各类食物摄入量(g/人日)详见表1。

## 2.2 样品采集及处理方法

实验数据来自广西壮族自治区地质矿产勘查开发局在“十二五”期间开展的贵港市覃塘区1:5万土地质量地球化学调查。研究区内共采水稻根系土与籽实配套样品60套,面积性0~20 cm水田表层土2633件。

在农作物收获期采集水稻和对应的根系土样品。每个采样点采集水稻穗10~20株,混合组合成一件水稻籽实,并采集相应根系土混合成样。水田表层土壤采集时间选择在前茬作物成熟或收获以后,下茬作物尚未施用底肥和种植以前,以反映采样地块的真实养分状况和供肥能力。同时避开雨季,防止速效氮

的淋洗。采样深度0~20 cm,每件样品由3~5件子样等量混合而成。采集后的土壤用手掰碎,挑出根系、秸秆、石块、虫体等杂物,子样等量混合后,取1.0~1.5 kg装入样品袋。将土壤样品悬挂于样品架上,自然阴干。在阴干的过程中,不时地用木槌轻轻敲打,以防土壤结块,阴干土壤全部过2 mm孔径(10目)的尼龙筛。加工后的土壤样品,取200 g装入自封袋,编号后送往实验室进行测试分析。

水稻籽实经分拣后,用自来水冲洗后再用去离子水淘洗3次,然后在25℃下风干。水稻首先用棍子脱粒,然后在脱壳机中脱壳。最后,将脱皮的水稻用玛瑙研钵碾碎研磨,然后通过60目(<0.25 mm)尼龙筛。加工后的水稻样品混合均匀后送往实验室进行测试分析。

## 2.3 样品化学分析方法

土壤样品分析配套方案及检出限见表2,分析方法与检出限均符合或优《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T0295-2016)要求。

分析测试前,将土壤样品置于恒温干燥箱小于60℃内充分烘干。烘干后的样品混匀后,除去非土壤杂质,取50 g样品直接用于pH值分析;取100 g样品,采用玛瑙球磨机将样品研磨至200目用于化学分析。每个样品用电子天平称取分成2份,一份约20 g,装在纸袋中供ICP-OES、ICP-MS分析;剩余样品装入塑料瓶供XRF测定。

称取5.0 g粉末状土壤样品,压成样片后,X射

表1 广西城乡居民18岁以上人群各类食物摄入量(g/人日)  
Table 1 Food intake of people over 18 years old in urban and rural areas of Guangxi (g/day)

食物种类	城市居民	农村居民	男性居民	女性居民	平均
谷类 (米及其制品)	207.1 (162.1)	332.9 (316.9)	302.6 (275.2)	253.5 (222.8)	275.8 (246.7)
蔬菜	288.4	301.5	305.4	287.3	295.6
水果	57.0	192.2	122.4	138.0	130.9
动物性食物	263.9	169.1	227.7	199.0	212.1
豆及其制品	8.9	8.8	9.2	8.6	8.9
坚果	4.2	4.1	4.5	3.8	4.1
奶类	22.6	2.7	10.1	13.2	11.8
食用油	29.6	28.6	30.6	27.7	29.0
食盐	7.1	9.0	8.7	7.7	8.2
合计	888.8	1048.9	1021.2	938.8	976.4

线荧光光谱法(XRF)测S。称取0.2 g土壤样品,用HCl、HNO<sub>3</sub>、HF、HClO<sub>4</sub>分解,移至25 mL比色管中定容,采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)测定Mn、Cu。称取10.0 g样品,加入25 ml逐净二氧化碳的水浸泡,离子选择性电极(ISE)测定pH。

每50个土壤样品插入4个国家一级标准物质(GSS-17、GSS-19、GSS-24、GSS-28),计算4个标准物质的对数误差的标准偏差,以衡量同批样品的精密度。每500件样品测定后,插入12件国家一级标准物质(GSS-17—GSS-28),计算实际测定值与标准值之间的对数误差 $\Delta \lg C$ 的值,以控制分析的准确度。pH分析在样品中加入4个不同pH值的国家标准物质(GBW07414a、GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a)控制分析质量,共插入743件,按插入的标准物质单独计算绝对误差 $\Delta \text{pH}$ ,最终 $\Delta \text{pH} \leq 0.1$ ,符合标准要求。土壤样品元素全量分析方法准确度和精密度要求见表3。研究区内土壤样品准确度和精密度见表4,可以看出土壤样品分析方法符合标准要求。

表2 土壤样品分析方法配套方案

Table 2 Supporting scheme of analytical method for soil

分析方法	测定元素 或指标	该方法检 出限/( $\mu\text{g/g}$ )	检出限 要求/( $\mu\text{g/g}$ )
等离子体质谱法(ICP-MS)	Cu	1	$\leq 1$
等离子体发射光谱法(ICP-OES)	Mn	5	$\leq 10$
X射线荧光光谱法(XRF)	S	20	$\leq 30$
离子选择性电极法(ISE)	pH	0.1	$\leq 0.10$

注:pH量纲为1。

农作物样品分析及检出限见表5,可以看出,检出限符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T0295-2016)检出限要求。准确称取0.50~2.00 g农作物样品于干净的微波消解仪内罐中,加入浓硝酸10 mL,过氧化氢2 mL,按微波消解仪操作规程进行样品分解,待消解完成冷却至室温后取出内罐,用洗瓶将溶液移入50 mL烧杯中,加高氯酸0.5 mL,在电热板上溶样至高氯酸冒烟取下,用水定容至50 mL,摇匀,分取5 mL等离子体质谱法(ICP-MS)测定Cu。

采用GSB1、GSB4、GSB5、GSB7等4个标准物质,每份样品分析12次,准确度计算分析平均值与标准物质推荐值的相对误差RE%,精密度计算单个标样12份分析的相对标准偏差(RSD)。《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T0295-2016)规定 $RE \leq 10\%$ , $RSD \leq 15\%$ 。农作物样品准确度和精密度见表6,可以看出样品分析方法符合标准要求。

## 2.4 数据处理方法

按照算术平均值加减3倍标准偏差进行剔除异常数据后,采用Microsoft Excel 2010和SPSS 23.0进行数据处理以及基本统计分析。对数据进行对数化处理,利用SPSS 23.0软件进行相关以及回归分析,建立水稻籽实中Cu的生物富集系数(BAF)与土壤中S、Mn含量的预测模型,并利用MapGIS 6.7软件绘制了土壤Cu含量地球化学图。

## 3 结果

### 3.1 土壤Cu含量特征

根据覃塘区1:50000土地质量地球化学调查获得的2633件水田表层土壤Cu含量数据统计结果,研究区土壤Cu含量范围为6~74 mg/kg,平均值、中位值分别为28 mg/kg、26 mg/kg。研究区土壤Cu平均含量高于中国的土壤Cu背景值,是中国土壤Cu背景值(22.6 mg/kg)的1.1倍(中国环境监测总站,1990)。研究区土壤Cu平均值也高于南宁市土壤Cu平均值24 mg/kg(成杭新等,2014)。研究区内水田表层土壤Cu含量的变异系数 $C_v$ 值为42.2%,属于高度变异,说明研究区水田表层土壤Cu含量差异较大。由图2可以看出,研究区南部土壤Cu含量高,该区主要出露浅海相碳酸盐岩。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)(表7),研究区水田土壤Cu超标

表3 土壤样品元素全量分析方法准确度和精密度要求  
Table 3 Accuracy and precision requirements of analytical method for total elements in soil

含量范围	准确度( $\Delta\lg C$ )	精密度(RSD)
检出限三倍以内	$\leq 0.10$	$\leq 17\%$
检出限三倍以上	$\leq 0.05$	$\leq 10\%$
1%~5%	$\leq 0.04$	$\leq 8\%$
>5%	$\leq 0.02$	$\leq 3\%$

表4 土壤样品元素分析方法准确度和精密度  
Table 4 Accuracy and precision of analytical method for elements in soil samples

测试指标	Cu	Mn	S
准确度( $\Delta\lg C$ )	0.037	0.001	-0.005
精密度(RSD)	2.16%	1.28%	2.32%

件数为41件,超标率为1.6%。

### 3.2 水稻籽实Cu含量特征

对研究区60件水稻籽实Cu含量数据统计结果显示,水稻籽实Cu含量范围为0.790~4.440 mg/kg,平均值为2.452 mg/kg,中位值为2.718 mg/kg,水稻籽实Cu含量变异系数 $C_v$ 为35.2%,为高度变异,说明研究区内水稻籽实Cu含量差异较大。根据《粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、Cu、锌等八种元素限量》(NY861-2004)中规定Cu在谷类中的限值为10.0 mg/kg进行评价,水稻籽实Cu无超标现象。覃塘区土壤样品Cu含量超标率为1.6%,但水稻籽实Cu含量并不超标,与图3进行对比可以发现,随着土壤Cu含量的升高,水稻籽实Cu含量反而呈现下降趋势。这表明,水稻籽实Cu含量水平并不简单地依赖于土壤Cu含量,还取决于其生物有效性以及其他因素(Zeng et al., 2011; Liu et al., 2015)。

### 3.3 土壤-水稻籽实Cu预测模型

如前所述,土壤Cu含量并不是影响研究区水稻籽实吸收Cu的唯一因素。本文利用60套水稻籽实-根系土数据,在研究了水稻籽实吸收Cu影响因素的基础上,建立了土壤-水稻籽实Cu含量预测的多元回归方程,并运用该模型和研究区2633件水田表层土数据,对研究区的水稻中Cu元素含量进行预测。

生物富集系数(BAF)反映了生物吸收富集重金属元素的能力。其计算公式为:

$$BAF = C_{\text{plant}} / C_{\text{soil}} \quad (1)$$

其中, $C_{\text{plant}}$ 代表重金属元素在植物中的含量, $C_{\text{soil}}$ 代表重金属元素在土壤中的含量(Chopra and Pathak, 2015)。

利用SPSS分析了水稻籽实Cu元素BAF值与土壤理化性质之间的相关系数(表8),结果表明土壤S、Mn含量对水稻籽实Cu的BAF值有显著影响,故选择了土壤S、Mn含量作为Cu预测模型的自变量、BAF为因变量(表8),建立水稻籽实Cu含量与土壤S、Mn含量的关系模型为:

$$Cu_{\text{(水稻)}} = (89.125 \times Cu_{\text{(土)}}) / (Mn^{0.269} \times S^{0.821}) \quad (2)$$

式中, $Mn(\mu\text{g/g})$ 为根系土中锰含量; $S(\mu\text{g/g})$ 为根系土中硫的含量。

### 3.4 水稻籽实Cu与土壤Cu含量最佳范围

根据《广西居民膳食营养调查报告(2010—2015)》,稻米及其制品占广西18岁以上居民每日食物摄入量25.3%。在《中国居民膳食营养素参考摄入量》(WS/T578.3-2017)中,成人Cu平均需要量(EAR)为0.6 mg/d,推荐摄入量(RNI)为0.8 mg/d,可耐受最高摄入量(UL)为8 mg/d。按照下式,可计算出食用某种食物*i*的Cu日摄入量(EDI):

$$EDI = C_i \times IR_i \quad (3)$$

式中,EDI代表每日Cu摄入量(mg/d),*i*代表食物种类, $C_i$ 代表*i*食物中Cu的含量(mg/kg), $IR_i$ 代表食物*i*的每日摄入量(g)。

根据《广西居民膳食营养调查报告(2010—2015)》,成人日均食物摄入量中大米及其制品占比为25.3%,每日摄入大米及其制品246.7 g。假定每种食物Cu含量相同,即人体每天每种食物Cu的摄入量仅与食物摄入量有关,与食物中Cu含量无关。取中国营养学会制定的成人人均Cu摄入量范围为0.6~8 mg/d。利用上式计算得到,研究区内大米及其制品最适Cu含量范围为0.615~8.204 mg/kg。

依据土壤-籽实Cu预测模型:

$$Cu_{\text{(水稻)}} = (89.125 \times Cu_{\text{(土)}}) / (Mn^{0.269} \times S^{0.821}) \quad (4)$$

即:

$$Cu_{\text{(土)}} = Mn^{0.269} \times S^{0.821} \times Cu_{\text{(水稻)}} / 89.125$$

表5 农作物样品分析方法配套方案  
Table 5 Supporting scheme of analytical method for crop

消解方法	分析方法	测定元素	该方法检出限( $\mu\text{g/g}$ )	检出限要求( $\mu\text{g/g}$ )
微波消解法	等离子体质谱法(ICP-MS)	Cu	0.005	$\leq 1.0$

表6 农作物样品分析方法准确度和精密度  
Table 6 Accuracy and precision of analytical method for elements in crop samples

元素	Cu
准确度(RE%)	-0.77
精密性(RSD)	5.1%

表7 土壤Cu污染风险筛选值(mg/kg)  
Table 7 Risk screening value of copper pollution in soil (mg/kg)

pH值	≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5 <pH≤ 7.5	>7.5
果园	150	150	200	200
其他	50	50	100	100

取土壤中Mn和S的平均含量代入式中进行计算,得到土壤最合适Cu含量范围为6~84 mg/kg。

因此,为保障研究区居民每日通过食物获得适量Cu元素,水稻籽实中Cu含量范围为0.615~8.204 mg/kg,开发富Cu水稻对应的土壤Cu含量范围为6~84 mg/kg。

## 4 讨论

### 4.1 水稻籽实Cu含量最佳范围适用性

实际上,处于不同年龄段、不同性别、不同地区人群的生理和行为特点不同,对膳食需求有所不同,进而每日Cu摄入量也不同。美国成人日均Cu摄入量0.9~1.3 mg,欧洲成年男性和女性预测每日Cu摄入量分别为0.8~1.5 mg和0.7~1.3 mg(Kabata-Pendias and Mukherjee, 2005)。本文给出的水稻籽实Cu含量最佳范围是依据研究区18岁以上人群的每日摄入大米及其制品的含量为246.7 g分析得到的。因此,依据18岁以上人群大米及其制品每日摄入量计算出的水稻籽实Cu含量最佳范围来判断全部人群的Cu膳食摄入量是否符合中国营养学会参考Cu摄入量(0.6~8 mg/d)是不够精确的,应当增添对男性居民、女性居民、城市居民、农村居民以及60岁以上老年人群膳食的考虑。

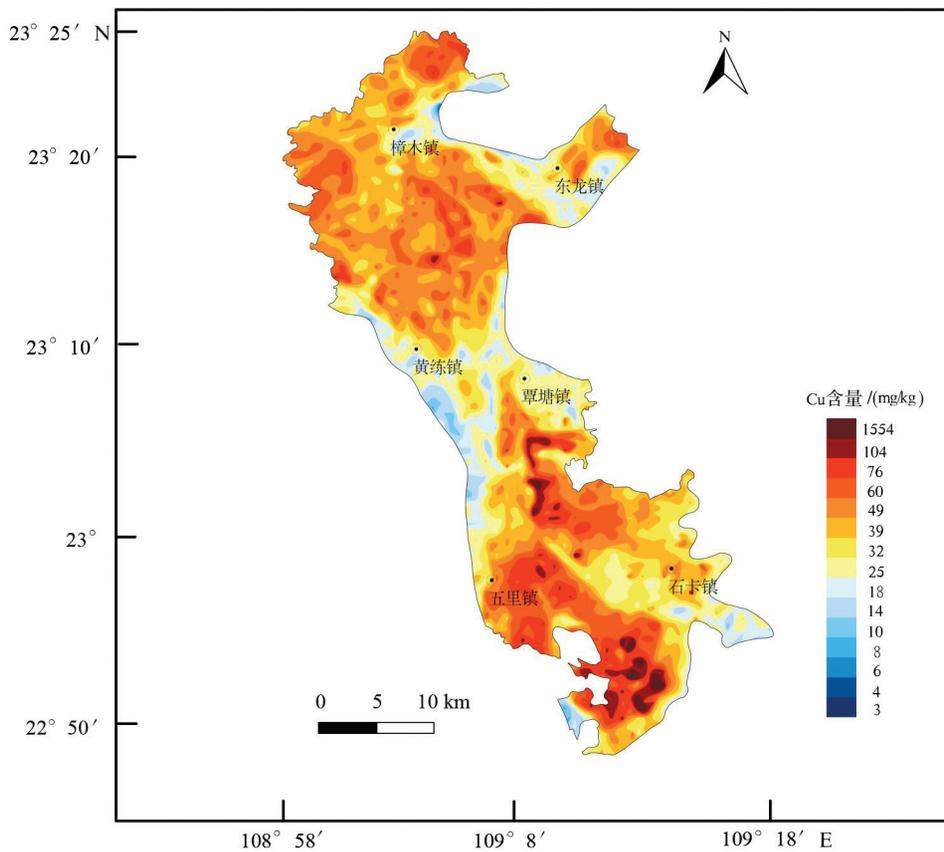


图2 研究区内表层土Cu含量地球化学图  
Fig.2 Geochemical map of copper content of topsoil in the study area

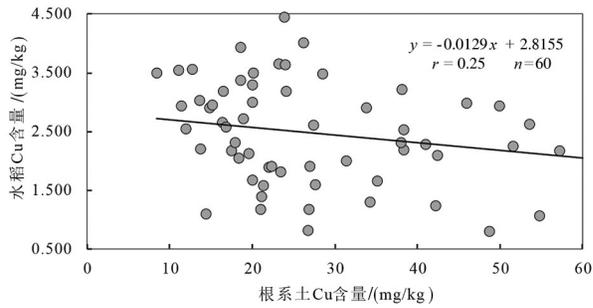


图3 水稻籽实Cu与土壤Cu含量散点图  
Fig.3 Scatter plot of Cu content in rice and soil

表8 富集系数(BAF)与土壤元素相关性( $n=60$ )  
Table 8 Correlation analysis of BAF with soil elements ( $n=60$ )

土壤理化性质	Mn	S
生物富集系数(BAF)	-0.763**	-0.769**

注:\*\*为在 $p<0.01$ 条件下,显著相关。

依据《广西居民膳食营养与健康状况报告(2010—2015)》,成年女性大米及其制品每日摄入量为222.8 g,占比23.7%,成年男性大米及其制品每日摄入量为275.2 g,占比27.0%。利用水稻籽实Cu下限值计算女性每日最低摄入Cu含量为0.578 mg/d,低于平均需要量(EAR)0.6 mg/d;利用水稻籽实Cu上限值计算男性每日最高摄入Cu含量为8.36 mg/d,超出可耐受最高摄入量(UL)8 mg/d。城市居民大米及其制品每日摄入量为162.1 g,占比18.2%,农村居民大米及其制品每日摄入量为316.9 g,占比30.2%。利用水稻籽实Cu下限值计算城市居民每日摄入Cu含量为0.548 mg/d,低于平均需要量(EAR)0.6 mg/d;利用水稻籽实Cu上限值计算农村居民每日最高摄入Cu含量为8.58 mg/d,超出可耐受最高摄入量(UL)8 mg/d。

《广西居民膳食营养与健康状况报告(2010—2015)》中并未对60岁以上老年人群的膳食结构进行研究。梁新蓉(2011)对柳州市60岁以上老年人进行了膳食结构调查,结果显示60岁以上老年人谷类及其制品每日摄入量为288.6 g,占每日食物摄入量31.8%。利用水稻Cu下限值计算60岁以上老年人每日摄入Cu含量为0.56 mg/d,低于平均需要量(EAR)0.6 mg/d。并且,刘鹏(2016)依据中国CHNS数据库12个省的营养膳食调查数据对中国不同年龄膳食结构的变化趋势进行分析,表明随年龄增

长,60岁以上老年人蔬菜以及奶类制品摄入量增加,谷类及其制品摄入量下降,与梁新蓉(2011)研究一致。因此本文计算的水稻籽实Cu含量最佳范围对年龄越大的60岁以上老年人适用性可能越差。

依照本文所计算水稻籽实Cu含量最佳范围,男性居民、城市居民以及60岁以上老年人每日通过米及其制品摄入Cu可能不足,女性居民以及农村居民摄入Cu可能过量。随着年龄增长,60岁以上老年人对于膳食的基本需求量不同,并且膳食结构也有所改变,因此该水稻籽实Cu含量最佳范围对60岁以上老年人可能并不适用。

本文计算的水稻籽实Cu含量最佳范围是假定食物中Cu含量相同,即人体每日通过膳食摄入Cu含量只与食物摄入量有关得出的。但实际上通过选择特定食物的摄入可以调整当地居民的Cu摄入量(Cui et al., 2004)。除了食物摄入量外,食物中Cu含量,也会影响人体摄入Cu含量。水稻的Cu富集能力要低于蔬菜(Zhuang et al., 2009; Cao et al., 2010)。研究区内居民每日摄入蔬菜占比最高,为30.3%,大米及其制品占比仅次于蔬菜。施泽明等(2006)研究表明Cu在蔬菜中为高富集元素。因此通过蔬菜摄入Cu含量也不容忽视。根据《广西居民膳食营养与健康状况报告2010—2015》中的广西食物营养成分检测,广西24种蔬菜类食物Cu含量范围为1.3~17.5 mg/kg,差异较大;25种水果类食物Cu含量范围为0.3~4.1 mg/kg。22种蔬菜类食物Cu含量高于研究区内水稻籽实Cu平均含量,仅有2种水果类食物Cu含量高于研究区内水稻籽实平均Cu含量。方凤满等(2010)对安徽芜湖的蔬菜中重金属含量进行研究,蔬菜Cu平均含量由高到低依次为瓜果类蔬菜、根茎类蔬菜、叶菜类蔬菜,与贡冬梅等(2008)研究结果一致。毒理学实验表明重金属更倾向于在蔬菜的根茎部分累积(Branzini et al., 2012)。因此蔬菜对当地居民Cu摄入量的影响要大于大米及其制品。

研究区内矿产资源丰富,共有各种经济类型矿山32个,主要为铅锌矿床。矿床的开采和金属冶炼产生的尾矿、废水、冶炼烟尘导致矿区周围农田土壤中重金属的过度积累,农作物吸收过量的重金属,最终通过食物链危害当地居民的健康(Mcbride, 2007; Zhuang et al., 2009)。徐佩等(2015)收集了17

个不同地区铅锌矿区、矿区周围农田菜地、废弃地表层土壤重金属含量数据发现,农田菜地土壤中有效态Cu含量高于矿区土壤和废弃地土壤。说明矿区农田菜地土壤中Cu能被植物吸收的部分所占比例大、活性高,对人体健康有危害。除了食物摄入外,矿区周围居民还有可能通过呼吸以及直接接触摄入Cu。冶炼烟尘由于其粒径小,流动性大,使得携带的Cu更容易通过摄入、吸入和皮肤接触进入人体,这可能增加对人体健康的潜在不利影响(Zhang et al., 2015; Xu et al., 2016; Hou et al., 2019)。因此,如果只考虑土壤-植物转移,将低估食品安全和人类健康的相关风险。因此本文水稻籽实Cu含量最佳范围对于矿区周围水稻籽实可能不够严格。

#### 4.2 土壤Cu含量最佳范围适用性

土壤的理化性质也会影响土壤Cu含量。在构建土壤-水稻Cu预测模型时,依照相关关系方程自变量选取分别是Mn、S。土壤Cu含量与Mn、S含量关系见图4、5。

铁锰结核形成条件分别是长时间的厌氧环境、温暖的气候以及充足的Fe、Mn物质来源(D'Amore et al., 2004)。水田的淹水还原条件下为铁锰结核的形成创造了厌氧环境;研究区内夏冬两季雨量充沛,春秋两季雨量偏少,有利于土壤中铁锰氧化物(氢氧化物)形成铁锰结核(Gao et al., 2018);研究区内出露有大面积的碳酸盐岩,在碳酸盐岩成土过程中,可溶元素(如K、Na、Ca、Mg)大量流失,而其他元素(Fe、Mn)在自然风化过程中相对富集,Fe、Mn充足。铁锰结核的表面积大,负电荷量高,铁锰结核对土壤中的有毒重金属具有很强的吸附作用。唐建生(2011)通过室内模拟实验研究表明被铁锰结核吸附的 $\text{Cu}^{2+}$ 不容易被去离子水和模拟酸雨解吸,被铁锰结核吸附的 $\text{Cu}^{2+}$ 在铁锰结核中非常稳定。研究区内土壤平均Mn含量为605 mg/kg,而成土母质为碳酸盐岩土壤平均Mn含量为796 mg/kg,这与苏春田等(2017)研究一致,成土母质为碳酸盐岩的土壤中铁锰结核含量最高。因此,本文给出的土壤Cu含量最佳范围对于典型碳酸盐岩地区的土壤可能不够严格,而对于其他成土母质分布区域的土壤可能过于严格。

研究区内矿产资源丰富,主要为方铅矿、黄铁矿、闪锌矿等硫化物矿床。Cu是典型的亲硫元素,

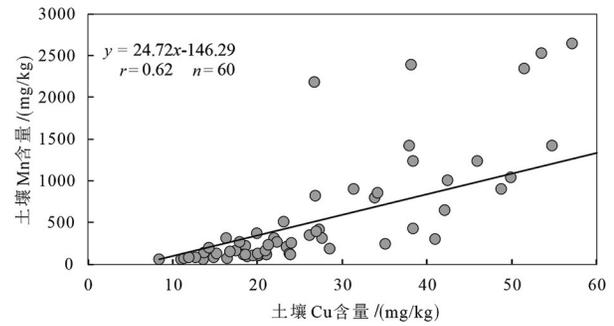


图4 土壤Cu含量与Mn含量散点图

Fig.4 Scatter plot of Cu content and Mn content in soil

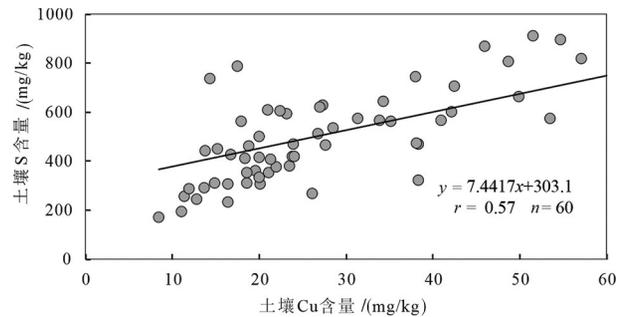


图5 土壤Cu含量与S含量散点图

Fig.5 Scatter plot of Cu content and S content in soil

并且在水田的淹水还原条件下,土壤中的硫可以被还原为 $\text{S}^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ 的形成可以与Cu等重金属元素形成金属硫化物沉淀,溶度积很小(孙丽娟,2017)。在淹水条件下,硫化铜被还原成硫化亚铜,硫化亚铜的形成不仅可以降低二价Cu的有效性,还可以防止一价Cu发生歧化反应进而可以稳定一价Cu(Weber et al., 2009)。因此本文给出的土壤Cu含量最佳范围对铅锌矿区土壤可能不够严格,而对远离铅锌矿区土壤或者无硫化物矿床地区可能过于严格。

#### 4.3 土壤-水稻籽实Cu预测模型验证

使用归一化平均误差(NME)和归一化均方根差(NRMSE)判断模型的准确度与精密度以对模型进行验证(De Vries et al., 2011),这两个公式如下所示:

$$\text{NME} = \frac{\bar{e} - \bar{o}}{\bar{o}} \quad (5)$$

$$\text{NRMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (e_i - o_i)^2} \quad (6)$$

式中 $e_i$ 为第*i*件样品的预测值, $o_i$ 为第*i*件样品实测值, $\bar{e}$ 为预测值的平均值, $\bar{o}$ 为实测值的平均值, $N$ 为实测的样品数量。

该模型的准确度以及精密度计算采用上述公式,计算得出准确度NME值为0.263,代表了模型高估了水稻对Cu的富集能力。精密度NRMSE值为0.418。

## 5 结 论

(1)研究区土壤Cu含量范围为6~74 mg/kg,平均值、中位值分别为28 mg/kg、26 mg/kg,仅有1.6%超过了GB15618中规定的Cu含量风险筛选值。水稻Cu含量范围为0.790~4.440 mg/kg,平均值、中位值为2.452 mg/kg,2.718 mg/kg,无超标样品。

(2)为保障人体健康,降低生态风险,研究区内水稻籽实Cu含量最佳范围为0.615~8.204 mg/kg。依照该范围值,男性居民、城市居民以及60岁以上老年人每日通过大米及其制品摄入Cu可能不足;铅锌矿区周围居民、女性居民以及农村居民摄入Cu可能过量。由于老年人的膳食结构有所改变,随着60岁以上老年人年龄增长,该范围值适用性可能更差。

(3)为保障人体健康,降低生态风险,研究区土壤Cu含量最佳范围为6~84 mg/kg。这一范围值对于典型碳酸盐岩地区、铅锌矿区土壤可能不够严格,对非碳酸盐岩地区以及远离铅锌矿区土壤或者无硫化物矿床地区可能过于严格。

## Reference

- Adamo P, Iavazzo P, Albanese S, Agrelli D, De Vivo B, Lima A. 2014. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 500-501: 11-22.
- Amaya E, Gil F, Freire C, Olmedo P, Fernández-Rodríguez M, Fernández M F, Olea N. 2013. Placental concentrations of heavy metals in a mother-child cohort[J]. *Environmental Research*, 120: 63-70.
- Branzini A, González R S, Zubillaga M. 2012. Absorption and translocation of copper, zinc and chromium by *Sesbania virgata*[J]. *Journal of Environmental Management*, 102: 50-54.
- Cao H B, Chen J J, Zhang J, Zhang H, Qiao L, Men Y. 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 Environmental Sciences*, 22(11): 1792-1799.
- Chang Yuhu, Zhao Yuanyi, Cao Chong, Shan Yun, Cao Qiang. 2015. Characteristics of heavy metals content and assessment of health risk in different environment media in the dexing copper mining area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 889-908 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Hangxin, Li Kuo, Li Min, Yang Ke, Liu Fei, Cheng Xiaomeng. 2014. Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(3): 265-306 (in Chinese with English abstract).
- China National Environmental Monitoring Centre. 1990. Background Values of Soil Elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 86-87 (in Chinese).
- Chinese Nutrition Society. 2016. Dietary Guidelines for Chinese[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 3-4 (in Chinese).
- Chopra A K, Pathak C. 2015. Accumulation of heavy metals in the vegetables grown in wastewater irrigated areas of Dehradun, India with reference to human health risk[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7): 445-454.
- Cui Y J, Zhu Y G, Zhai R H, Chen D Y, Huang Y Z, Qiu Y, Liang J Z. 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China[J]. *Environment International*, 30(6): 785-791.
- Dalcorso G, Manara A, Furini A. 2013. An overview of heavy metal challenge in plants: From roots to shoots[J]. *Metallomics*, 5(9): 11-17.
- D'Amore D V, Stewart S R, Huddleston J H. 2004. Saturation, reduction, and the formation of iron-manganese concretions in the Jackson-Frazier wetland, Oregon[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 68(3): 1012-1022.
- De Vries W, McLaughlin M J, Groenenberg J E. 2011. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium for Australian soils[J]. *Environmental Pollution*, 159(12): 3583-3594.
- Fang Fengman, Wang Linlin, Xie Hongfang, Wang Haidong. 2010. Enrichment characteristic and health risk assessment of heavy metals in vegetables in Sanshan district, Wuhu city, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 29(8): 1471-1476 (in Chinese with English abstract).
- Gall J E, Boyd R S, Rajakaruna N. 2015. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(4): 201-222.
- Gao Junquan, Zhang Lei, Li Xiaoqwei. 2004. Dietary intake of copper in China[C]//Abstracts of the Ninth National Nutrition Academic Conference of Chinese Nutrition Society. Beijing (in Chinese).
- Gao T, Ke S, Wang S J, Li F B, Liu C S, Lei J, Liao C Z, Wu F. 2018. Contrasting Mg isotopic compositions between Fe-Mn nodules and surrounding soils: Accumulation of light Mg isotopes by Mg-depleted clay minerals and Fe oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237: 205-222.
- Ge Rui. 2019. Geological Characteristics and the Genesis of Touzha Ag-Pb-Zn Deposit, Guigang, Guangxi[D]. Beijing: China University of Geoscience (Beijing), 1-114 (in Chinese with English abstract).

- English abstract).
- Gong Dongmei, Ru Shuhua, Zhang Guoyin, Wang Ling, Geng Nuan, Sun Shiyu. 2008. Content of heavy metals in soil and vegetables from vegetable land of Yongnian County[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 12(7): 88–90, 97 (in Chinese with English abstract).
- Gu Jingfan. 2013. Revision of reference intake of dietary nutrients for Chinese residents (3) evolution of RDA and DRI in the United States[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 35(1): 11–17 (in Chinese).
- Guo Junsheng. 2013. Revision of reference intake of dietary nutrients for Chinese residents (4), Reference intake of dietary nutrients in Japan (2010)[J]. *Acta Nutrimenta Sinica*, 35(2): 7–12 (in Chinese).
- Guo Yunhe, Ding Aizhong, Yu Yanxin. 2017. Health risk assessment of urban population via dietary copper exposure in Le'an river basin[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 26(7): 1269–1274 (in Chinese with English abstract).
- Hou S N, Zheng N, Tang L, Ji X F, Li Y Y, Hua X Y. 2019. Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human T exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018[J]. *Environment International*, 128: 430–437.
- Kabata–Pendias H A, Mukherjee A B. 2005. Trace Elements from Soil to Human[M]. Berlin: Springer, 282–285.
- Li Chunping, Wu Qiqiang. 2013. Geological characteristics and ore–controlling factors of Xiaoping Tianshan Au–Ag–Pb–Zn deposit in Guigang, Guangxi[J]. *Mineral Resources and Geology*, (3): 37–42 (in Chinese with English abstract).
- Liang Xinrong. 2011. A Survey on Nutrition and Health Status of the Old People in Liuzhou City of Guangxi Province[D]. Qingdao: Qingdao University, 1–39 (in Chinese with English abstract).
- Liu K, Lü J L, He W X, Zhang H, Cao Y F, Dai Y C. 2015. Major factors influencing cadmium uptake from the soil into wheat plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113: 207–213.
- Liu Peng. 2016. The Analysis on the Trend and Influencing Factors of Dietary Patterns of Inhabitants in China—A Research Based on CHNS Data[D]. Taiyuan: Shanxi University of Finance and Economics, 1–89 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yang, Song Keguan, Huang Zhipeng. 2019. Research progress on the roles of copper–binding proteins in cancer[J]. *Anti–Tumor Pharmacy*, 9(3): 358–364 (in Chinese with English abstract).
- Ma Xudong, Yu Tao, Yang Zhongfang, Zhang Husheng, Wu Zhiliang, Wang Jue, Li Minghui, Lei Fenghua. 2022. Geochemical characteristics of zinc in soil and prediction of zinc content in maize and rice grains in Linshui County, Sichuan Province[J]. *Geology in China*, 49(1): 324–335 (in Chinese with English abstract).
- McBride M B. 2007. Trace metals and sulfur in soils and forage of a chronic wasting disease locus[J]. *Environmental Chemistry*, 4: 134–139.
- Shi Z M, Ni S J, Zhang C J. 2006. The characteristics of heavy metal enrichment in representative vegetables in chengdu[J]. *Earth and Environment*, 34(2): 52–55 (in Chinese with English abstract).
- Silvia B, Federica P, Carla M C, Janez S, Radmila M, Pamela Z, Bruno C, Paolo Z. 2012. Effects of a copper–deficient diet on the biochemistry, neural morphology and behavior of aged mice[J]. *Plos One*, 7(10): 1–9.
- Su Chuntian, Huang Chenhui, Zou Shengzhang, Luo Fei, Yang Yang, Zhao Guangshuai, Yang Ming. 2017. Transferring features of elements in soil rich in iron–manganese nodules karst area of Litang, Guangxi[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 48(9): 1594–1599 (in Chinese with English abstract).
- Sun Lijuan. 2017. Influence of Sulfur Fertilization on Cu Migration and Transformation in Soil and Paddy Rice (*Oryza Sativa* L.) System[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1–57 (in Chinese with English abstract).
- Tang Jiansheng. 2011. Enrichment Characteristics and Poison Research to Crops of Heavy Metals in Fe–Mn Nodules Soil in Karst Area of Guangxi Central[D]. Beijing: China University of Geoscience (Beijing), 1–114 (in Chinese with English abstract).
- Tang Mengquan, Huang Jiahuan, Chen Jinyuan, Wang Qi, Xu Zhiru. 2019. Research progress on copper homeostasis in plants: A review[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 47(10): 305–311 (in Chinese with English abstract).
- Tang Zhenzhu. 2019. Investigation Report on Dietary Nutrition of Guangxi Residents (2010–2015)[M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1–20(in Chinese).
- Tóth G, Hermann T, Da Silva M R, Montanarella L. 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety[J]. *Environment International*, 88: 299–309.
- Weber F A, Voegelin A, Kretschmar R. 2009. Multi–metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5513–5527.
- Xiao Fei, Wang Chaoxu, Yang Li. 2013. Effects of copper deficiency on iron metabolism in rats[J]. *Journal of Hygiene Research*, (4): 652–655 (in Chinese with English abstract).
- Xu F, Giovanoulis G, van Waes S, Padilla–Sanchez J A, Papadopoulou E, Magnér J, Haug L S, Neels H, Covaci A. 2016. Comprehensive study of human external exposure to organophosphate flame retardants via air, dust, and hand wipes: The importance of sampling and assessment strategy[J]. *Environmental Science and Technology*, 50(14), 7752–7760.
- Xu Pei, Wu Chao, Qiu Guanbao. 2015. Study on the law of soil heavy metals pollution around lead–zinc mining areas in China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 46(3): 233–238 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yuexin. 2009. China Food Composition[M]. Beijing: Peking University Medical Press, 3–13 (in Chinese with English abstract).

- Yousaf B, Amina, Liu G J, Wang R W, Imtiaz M, Rizwan M S, Zia-ur-Rehman M, Qadir A, Si Y B. 2016. The importance of evaluating metal exposure and predicting human health risks in urban-periurban environments influenced by emerging industry[J]. *Chemosphere*, 150: 79-89.
- Zeng F R, Ali S, Zhang H T, Ouyang Y N, Qiu B Y, Wu F B, Zhang G P. 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 159(1): 84-91.
- Zhang J R, Li H Z, Zhou Y Z, Dou L, Cai L M, Mo L P, You J. 2018. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Pollution*, 235: 710-719.
- Zhang M M, Lu X W, Chen H, Gao P P, Fu Y. 2015. Multi-element characterization and source identification of trace metal in road dust from an industrial city in semi-humid area of Northwest China[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303: 637-646.
- Zhong Jie. 2013. Discussion on rice production development in Guangxi[J]. *Journal of Guangxi Agriculture*, 28(5): 44-47 (in Chinese).
- Zhuang P, McBride M B, Xia H P, Li N Y, Li Z A. 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 407(5): 1551-1561.
- 附中文参考文献**
- 常玉虎, 赵元艺, 曹冲, 单云, 曹强. 2015. 德兴Cu矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评价[J]. *地质学报*, 89(5): 889-908.
- 成杭新, 李括, 李敏, 杨柯, 刘飞, 成晓梦. 2014. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. *地学前缘*, 21(3): 265-306.
- 方凤满, 汪琳琳, 谢宏芳, 王海东. 2010. 芜湖市三山区蔬菜中重金属富集特征及健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 29(8): 1471-1476.
- 高俊全, 李筱薇. 2004. 中国人Cu的膳食摄入量现状[C]. 中国营养学会第九次全国营养学术会议论文摘要汇编. 北京.
- 葛锐. 2019. 广西贵港市头闸银铅锌矿床地质特征和成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1-114.
- 贡冬梅, 茹淑华, 张国印, 王凌, 耿暖, 孙世友. 2008. 永年县典型蔬菜田土壤和蔬菜重金属含量状况研究[J]. *河北农业科学*, 12(7): 88-90, 97.
- 顾景范. 2013. 《中国居民膳食营养素参考摄入量》修订(三) 美国RDA与DRI的演变[J]. *营养学报*, 35(1): 11-17.
- 郭俊生. 2013. 《中国居民膳食营养素参考摄入量》修订(四) 日本膳食营养素参考摄入量(2010)[J]. *营养学报*, 35(2): 7-12.
- 郭云鹤, 丁爱中, 于艳新. 2017. 乐安河流域城市人群Cu膳食暴露及健康风险[J]. *生态环境学报*, 26(7): 1269-1274.
- 李春平, 吴启强. 2013. 广西贵港小平天山金铅银锌矿床地质特征及控矿因素分析[J]. *矿产与地质*, (3): 37-42.
- 梁新蓉. 2011. 广西柳州社区老年人营养与健康状况调查研究[D]. 青岛: 青岛大学, 1-39.
- 刘鹏. 2016. 我国居民膳食结构变化趋势及影响因素分析——基于CHNS数据库的研究[D]. 太原: 山西财经大学, 1-89.
- 卢阳, 宋科官, 黄志鹏. 2019. Cu结合蛋白在癌症中作用的研究进展[J]. *肿瘤药理学*, 9(3): 358-364.
- 马旭东, 余涛, 杨忠芳, 张虎生, 武芝亮, 王珏, 李明辉, 雷风华. 2022. 四川省邻水县土壤锌地球化学特征及玉米水稻籽实锌含量预测[J]. *中国地质*, 49(1): 324-335.
- 施泽明, 倪师军, 张成江. 2006. 成都城郊典型蔬菜中重金属元素的富集特征[J]. *地球与环境*, 34(2): 52-55.
- 苏春田, 晨晖, 邹胜章, 罗飞, 杨杨, 赵光帅, 阳明. 2017. 广西黎塘岩溶区富含铁锰结核土元素迁移特征[J]. *南方农业学报*, 48(9): 1594-1599.
- 孙丽娟. 2017. 硫肥对土壤——水稻系统Cu迁移转化的影响及作用机制[D]. 杭州: 浙江大学, 1-157.
- 唐建生. 2011. 桂中岩溶区铁锰结核土的重金属富集特征及对旱地作物毒害研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1-114.
- 唐孟泉, 黄佳欢, 陈瑾元, 王琪, 许志茹. 2019. 植物的Cu稳态研究综述[J]. *江苏农业科学*, 47(10): 305-311.
- 唐振柱. 2019. 广西居民膳食营养调查报告(2010-2015)[M]. 南宁: 广西人民出版社, 1-20.
- 肖飞, 王朝旭, 杨丽. 2013. Cu缺乏对大鼠铁代谢的影响[J]. *卫生研究*, (4): 652-655.
- 徐佩, 吴超, 邱冠豪. 2015. 我国铅锌矿山土壤重金属污染规律研究[J]. *土壤通报*, 46(3): 233-238.
- 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 86-87.
- 中国营养学会. 2016. 中国居民膳食指南[M]. 北京: 人民卫生出版社, 3-4.
- 钟洁. 2013. 浅谈广西水稻生产发展[J]. *广西农学报*, 28(5): 44-47.