

曹宁, 孙彬彬, 曾道明, 等. 珠江三角洲西部典型乡镇稻米与根系土重金属元素含量关系研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 739 – 752.

CAO Ning, SUN Bin – bin, ZENG Dao – ming, et al. Study on the Relationship between the Contents of Heavy Metals in Rice and Root Soils in Typical Townships in the Western Pearl River Delta[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 739 – 752.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201912240177】

珠江三角洲西部典型乡镇稻米与根系土重金属元素含量关系研究

曹宁^{1,2,3}, 孙彬彬^{2,3}, 曾道明^{2,3*}, 文美兰^{1*}, 吴超^{2,3}, 贺灵^{2,3}, 成晓梦^{2,3}

- (1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006;
2. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
3. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 农田土壤环境质量与稻米食用安全性关系非常密切, 已有研究表明在采矿、交通、电子工业等影响下, 珠三角地区积累了大量环境问题, 镉汞砷等污染越来越严重。重金属在土壤 – 稻米系统中的迁移转化, 受其总含量、土壤理化性质、有机质以及微量或大量元素的交互作用影响。为查明广东省佛山市高明区典型乡镇重金属在土壤 – 稻米系统中的迁移影响因素, 为稻米食用安全性预测提供依据, 本文在高明区明城镇、更合镇主要农田区, 采集了 151 组稻谷及对应根系土样品, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES)、原子荧光光谱法(AFS)等技术测定了土壤重金属、养分元素含量、土壤理化指标以及稻米重金属含量, 分析了重金属含量特征及其迁移的影响因子, 建立并验证了稻米中重金属含量定量预测模型。结果表明: ①土壤重金属含量均低于第一次全国土壤污染调查获得的广东省土壤重金属含量均值, 并且均低于《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018) 中的土壤风险管制值, 土壤污染风险低; ②稻米中除 Cd、Pb 存在轻微超标外, 其余重金属含量均低于食品卫生标准限值; ③土壤重金属总量、土壤理化性质(土壤 pH, 土壤质地, 土壤有机质含量, 土壤 N、P、K 等) 是重金属在土壤 – 稻米系统中迁移的关键控制因素。如土壤 Cd、Cu 总量与其在稻米中含量呈显著正相关; 除 Pb 外, 土壤有机质土壤全氮与各稻米中各重金属含量呈显著负相关; 除 Cd 外, 土壤全磷与稻米重金属含量呈显著负相关; 土壤质地(SiO₂/Al₂O₃) 与稻米各重金属含量均呈显著正相关; ④根据随机抽取的 130 组数据, 以土壤重金属总量及土壤理化指标为自变量, 建立了稻米 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 含量多元回归方程, 均达到显著相关, 经剩余 21 组数据的验证, 预测方程的平均误差的中位数与平均数最大为 31%, 最小为 7.8%, 总体来说预测效果较好, 模型可以用来预测高明区及其相似地区的稻米重金属含量。本研究通过探讨土壤理化性质的影响, 引入土壤大量营养元素作为影响因素进行探究, 可为研究大量营养元素对土壤重金属迁移至稻米的影响以及科学施肥指导提供参考; 同时获得的土壤 – 稻米系统元素迁移影响因素, 可对开展重金属生物有效性研究以及水田土壤污染修复、相似地区生态风险评价提供参考; 简单探讨了降低研究区重金属生物有效性的方法以及抑制重金属的迁移、降低重金属生物危害的措施, 为探究重金属迁移规律特征与地方病、流行病之间的关系提供了思路。

关键词: 珠江三角洲; 土壤 – 稻米系统; 土壤理化性质; 重金属; 多元回归预测; 电感耦合等离子体发射光谱法; 原子荧光光谱法

收稿日期: 2019 – 12 – 24; 修回日期: 2020 – 01 – 30; 接受日期: 2020 – 04 – 24
基金项目: 中国地质调查局地质调查二级项目“珠江下游及浙江基本农田土地质量地球化学调查与应用示范”(DD20160320)
作者简介: 曹宁, 硕士研究生, 从事勘查地球化学研究。E – mail: 549829557@qq. com。
通讯作者: 曾道明, 硕士, 高级工程师, 主要从事应用地球化学研究工作。E – mail: zengdaoming@igge. cn。
通讯作者: 文美兰, 博士, 硕士生导师, 研究员, 主要从事地质和地球化学找矿研究。E – mail: meilanwen112@126. com。

要点:

- (1) 查明稻米及根系土中的重金属含量数据,浅析其污染风险。
- (2) 探讨重金属在土壤-稻米系统中的迁移影响因素,包括土壤重金属总量、土壤理化性质等。
- (3) 建立并验证了稻米籽实重金属含量的预测模型,为水田污染修复以及生态风险评估提供依据。

中图分类号: S151.93; O657.31

文献标识码: A

水稻是我国的主要粮食作物,分别占粮食总播种面积和总产量的 24% 和 40%,且稻米是世界第二大主食,我国有 65% 以上的人以稻米为主食^[1-4]。近年来,食品安全问题越来越受到人们的重视,稻米重金属超标等报道也逐渐增多,农作物种中重金属含量水平与暴露风险的评价成为了研究热点^[5]。重金属通过各种方式、路径进入土壤中,然后从土壤中转移至水稻稻米中,进而通过食物链进入人体中,不仅影响着植物正常的生长发育,对于人类的生命健康安全也存在着巨大的威胁与隐患^[6]。重金属在土壤-作物系统中的迁移和累积是一个复杂的动态过程,除了与耕种土壤中的重金属含量有关外,还往往与作物种类、土壤重金属有效态含量、土壤机械组成、有机质、pH 等因素有关^[7-9]。已有学者针对土壤-稻米系统中的元素迁移特征进行了大量研究。例如,Moreno 等^[10]认为 pH 会影响土壤有机质的溶解性,对元素的行为、活动性产生影响;Vega 等^[11]认为土壤酸性降低,会增强土壤吸附金属元素;Halim 等^[12]认为土壤有机质可结合并固定土壤中的金属元素,且有机质大部分为固态,可以降低土壤金属的毒性;细颗粒的土壤如黏土、粉砂等相较于粗粒级的土壤较能富集重金属元素,重金属的迁移能力、生物有效性也与土壤黏粒中的含量显著相关^[13-17];李杰等^[18]在广西南宁市郊的研究发现,土壤理化性质对稻米富集元素具有显著影响,土壤 pH 与水稻 Cd 呈显著负相关;王腾云等^[19]对福建土壤-稻谷重金属关系的研究表明,土壤 Pb 含量与稻谷 Pb 含量呈显著正相关,但土壤 Cd 稻米 Cd 并无显著关系,并且蒋彬等^[20]研究认为重金属在系统中的迁移还受水稻基因性的控制,不同品种的水稻对于重金属的迁移存在显著差异。以上说明重金属的迁移转化受多方面因素主导。

在土壤-稻米系统中,稻米中重金属含量的高低决定着重金属对人体的危害,但稻米中重金属含量的分析测试需要大量资金与大量时间^[21]。因此,一些学者进行研究并且发现,综合土壤理化性质土壤重金属含量等因素,能够较好地预测作物中重金属的浓度:如 Adams 等^[22]结合土壤 Cd 含量、Cd 有效态含量和土壤 pH 值对小麦中的 Cd 含量进行预测,结果发

现相关性较好;Adams 等^[22]和 McBride^[23]建立了甜菜、玉米等作物的 Cd 含量、土壤 Cd 含量、pH 之间的回归模型,回归系数达到 0.90 以上,拟合效果好;刘情等^[24]在苏南典型区依据土壤理化指标、重金属总量等建立了稻谷 Cd、Hg 等元素的回归预测方程,可靠性较好,并且可以预测稻米籽实中的 Pb 含量;赵科理等^[25]使用土壤理化性质以及重金属形态建立了重金属迁移模型,较好地拟合了富集系数与土壤理化性质以及重金属形态。前人建立的模型通常与多元回归分析法相结合,多元回归结合经验模型是估算稻米 Cd 最常用的方法^[26],并且可以推广到所有重金属。该方法是对影响稻米 Cd 累计的各类性质如土壤 Cd 含量、土壤 pH 值、土壤有机质、土壤质地等相关因子进行分析测定后,采用最小二乘法估计模型参数来建立的数学模型,模型的决定系数(R^2)越接近于 1,模型拟合结果越好,反之则较差^[27]。并且,一般来说构建模型的影响因子越多,相对的模型拟合结果越好。如 Kempen 等^[28]研究表明以土壤全 Cd 含量、pH 值、土壤黏粒和 SOM 为影响因子建立的多元回归预测模型($R^2=0.66$),比仅以土壤全 Cd 作为影响因子构建的简单线性预测模型($R^2=0.28$)有更好的预测效果。王梦梦等^[29]使用对数模型建立了多元回归方程,通过不断引入变量(影响因子)的方法,得出多元回归方程的影响因子越多,相关系数(模型)越大,预测效果越好。并且由于重金属含量水平、土壤元素含量存在空间差异,不同地区得出的结果也存在明显的差异。因此,对于实际产地土壤-稻米重金属迁移影响因素研究是有必要的。

元素、健康、地质学三者的结合现在已成为地质学、环境学等学科的重要研究课题。有研究表明,人体内元素的丰缺水平有很大一部分取决于其所处环境中的元素含量水平以及传输情况(生物有效性)^[30]。所以,重金属的空间分布与在土壤-稻米-人体系统中的迁移和人类健康关系密切,将地球化学与医学结合起来进行研究,对于探寻很多疾病的来源以及提升人体健康的地质环境因素、分布特征意义重大。本文以土壤-稻米系统为研究对象,在珠江三角洲西部佛山市高明区明城镇与更合镇主要农田区,采

集 151 组稻谷及对应根系土样品,测定了稻米及根系土中 8 项重金属元素含量,以及根系土中 pH、Corg、常量元素及大量植物营养元素等理化指标,对于土壤重金属迁移转化的影响因子进行分析,明确主要驱动因子,构建定量的预测模型并进行验证,以探索重金属在土壤-稻米中的迁移转化规律,并通过该模型对水稻中重金属元素含量进行估算,以期为区域土地资源安全管护提供科学依据。本项工作是土地质量评价与环境调查等研究中的一项重要内容,对于研究稻米重金属安全阈值和环境质量安全标准以及提高稻米的食用安全性也具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品采集与预处理

研究区位于珠江三角洲西北部,佛山市高明区明城、更合两镇,主要以丘陵盆地为主。土地利用类型多样,包括有林地(58%)、水田(13%)、旱地(2%)等。水田主要分布在明城镇东北部的盆地、明城镇中部盆地与河谷。交通便利,人口较为密集。根据研究区水稻种植情况,于 2017 年稻谷收获季节,共采集 151 件稻谷样品,同时采集了对应表层根系土样品,研究区位置与采样点布设如图 1 所示。

样点布设遵循代表性和均匀性原则,采样点控制 3/4 个采样格面积以上。丘陵山区采样点布设在土壤易于汇集的平缓坡地、山脚平坝等部位,采集广泛分布的成熟土壤。当水域面积占采样单元格的 2/3 以上时,布设采集沉积物样品。采样点距离公路、铁路、村镇、厂矿等点状污染源 100m 以上。

样品采集依据行业标准《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016),在采样田块 GPS 定位点

及其周围 20~50m 范围内,设置 5 个子采样点,每个位置等量采集 0~20cm 的耕层土壤并合并为 1kg 左右的样品,并在土样采集位置采集稻谷样品,装入洁净的布袋中,样品质量为 1kg 左右。样品采集完成后,将土壤样品自然阴干,使用洁净的木槌进行捶打,使之完全过 10 目尼龙筛,将过筛好的样品混合均匀,称取 200g 装入洁净的纸样袋中,送实验室检验。稻谷晾干后,去除杂物,脱粒去皮,称取 200g 装入洁净的纸样袋中,送至实验室以供分析测试。

1.2 样品分析

土壤与稻米样品分析测试均由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室完成,其中土壤样品分析测试 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 和 N、P、K、SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、Corg、pH 等指标^[31-33];稻米样品分析测试 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 等元素含量。本次分析测试按照《区域生态地球化学评价规范》(DZ/T 0289—2015)和《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-03)执行。

样品的分析测试方法、检出限及标样合格率分别见表 1,精密度和准确度符合规范要求,分析数据质量可靠。

2 结果与讨论

2.1 根系土和稻米重金属含量特征

2.1.1 根系土

根系土重金属元素含量特征见表 2。数据表明,研究区以酸性土壤为主,pH<5 的强酸性土壤达到 45%,pH 值在 5.0~6.5 之间的酸性土壤占 40%;土壤 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 等元素含量平均值与全国土壤元素背景值^[36]对比得出,Cd、Hg

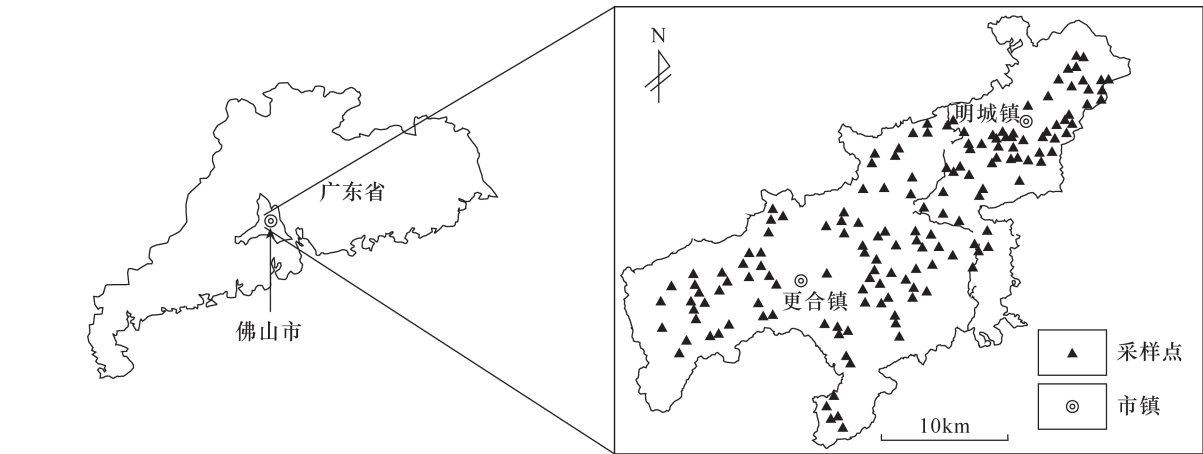


图 1 研究区位置及采样点位示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the location of the study area and sampling points

表 1 土壤和稻米样品分析方法和分析质量控制参数

Table 1 Analysis methods of soil and rice samples and their control parameters of analysis quality

土壤样品									
待测元素	分析方法	检出限	标样合格率 (%)	重复样合格率 (%)	待测元素	分析方法	检出限	标样合格率 (%)	重复样合格率 (%)
As	氢化物发生－原子荧光光谱法 (HG－AFS)	1	100	98.9	N	氧化燃烧－气相色谱法	20	100	100
Cd	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	0.03	100	96.6	P	压片制样－X 射线荧光光谱法 (XRF)	5	100	98.9
Cr	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP－OES)、压片制样－X 射线荧光光谱法 (XRF)	5	100	95.5	K ₂ O	压片制样－X 射线荧光光谱法 (XRF)	0.05	100	100
Cu	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	1	100	100	SiO ₂	压片制样－X 射线荧光光谱法 (XRF)	0.1	100	100
Hg	冷蒸气－原子荧光光谱法 (CV－AFS)	0.5	100	98.9	Al ₂ O ₃	压片制样－X 射线荧光光谱法 (XRF)	0.05	100	100
Ni	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	2	100	97.7	Corg	氧化热解－电位法	0.1	100	98.9
Pb	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	2	100	98.9	pH	电位法	0.1	100	100
Zn	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	4	100	98.9					

稻米样品									
As	氢化物发生－原子荧光光谱法 (HG－AFS)	0.1	94.4	100	Hg	冷蒸气－原子荧光光谱法 (CV－AFS)	0.5	100	100
Cd	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	0.01	100	100	Ni	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	0.2	97.2	100
Cr	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	0.2	100	100	Pb	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	0.5	100	100
Cu	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	1	100	100	Zn	电感耦合等离子体质谱法 (ICP－MS)	2	100	100

注：pH 无量纲；SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Corg 的检出限单位为%；Hg 元素含量单位为 ng/g，其余元素均为 μg/g。

表 2 土壤样品重金属含量统计 (N = 151)

Table 2 Statistics of heavy metal content in soil samples (N = 151)

分析项目	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
均值	7.18	0.126	36.4	12.5	0.143	8.18	40	49.3
中位数	4.36	0.011	31.4	11.21	0.012	7.79	34.3	44.4
标准差	8.86	0.156	19.6	6.16	0.852	4.07	16.5	44.7
最大值	68.7	1.95	99.8	45.6	0.562	29	110	565
最小值	0.761	0.003	8.8	2.87	0.003	1.09	11.5	15.1
广东省 A	16.8	0.336	60.4	24.1	0.199	18.7	60.4	87.4
广东省 B	—	0.1	58	18	0.104	18	37.5	51
中国土壤 C	11.2	0.097	53.9	20	0.04	23.4	23.6	67.7
pH≤5.5 *	30	0.3	250	50	0.5	60	80	200
5.5 < pH ≤ 6.5 *	30	0.4	250	50	0.5	70	100	200
pH≤5.5 ^Δ	200	1.5	800	—	2.0	—	400	—
5.5 < pH ≤ 6.5 ^Δ	150	2.0	850	—	2.5	—	500	—

注：A 为第一次全国土壤污染调查广东省土壤元素含量均值^[34]；B 为广东省表层土壤均值^[35]；C 为全国土壤元素含量背景值^[36]；单位均为 μg/g；“—”表示未检出；“*”为风险筛选值；“Δ”为风险管制值。

明显高于全国土壤元素含量背景值，As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 低于全国土壤元素含量背景值。对比第一次全国土壤污染调查获得的广东省土壤重金属含量均值^[34]以及广东省表层土壤均值^[35]可以看出，8 种元素含量均低于第一次全国土壤污染调查获得的广东省土壤重金属含量均值；Cd、Hg、Pb 略高于广东省表层土壤均值。调查区稻田根系土元素含量特点为 Cd、Hg、Pb 含量略高。李婷婷等^[37]对珠三角地区重金属异常来源研究认为，Cd 异常受西江冲积洪积物控制明显，由西江从上游携带富含 Cd 的物质，在三角洲地区受水动力等影响沉积形成，因此受西江等自然因素的影响 Cd 含量略高；韩志轩等^[38]在 2018 年的研究中利用因子分析得出，Hg、Pb 主要受到人为的影响较为严重。

根据土壤酸碱度的不同，对比《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)

中的农用地土壤污染风险管制值可以发现,调查区土壤较为洁净,所有重金属元素均不存在超过 GB 15618—2018 中的污染风险管制值的情况,除根系土 As、Cd、Hg、Pb、Zn 元素的个别样品外,其余元素均未超过土壤风险筛选值,并且 As、Cd、Hg、Pb、Zn 均为轻微超标。其中 Hg 有 29 件样品略高于土壤风险管制值;6 个样品 As 含量超标;2 个样品 Cd 超标,其中 1 件超标样品接近风险管制值;3 件样品 Pb 超标;1 件样品 Zn 超标。所有超标点位均为孤立个点,未形成集中连片的情况。综上所述,研究区水稻根系土总体污染风险较低,仅 As、Cd、Hg、Pb、Zn 可能存在轻微生态风险。

2.1.2 稻米

稻米重金属含量统计见表 3,由表中的数据可获得以下特征。

(1) 本文将研究区稻米 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 等元素含量与《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017) 相比发现,稻米中只有 Cd、Pb 出现了超标的情况,Cd 超标率相对较高,达到了 17%,Pb 超标率较低。稻米中 Cd 的平均含量 0.118 μg/g,最大值为 0.457 μg/g,共有 26 件水稻样品 Cd 含量超标(0.2 μg/g),除 1 件样品含量较高外,其余样品均略微超过标准限值。Pb 的平均含量 0.078 μg/g,最大值为 0.32 μg/g,有 4 件稻谷样品 Pb 含量(0.2 μg/g) 超标。其余重金属元素未出现超标情况。

(2) 富集系数(BCF) 为植物与根系土元素含量的比值,通常以该系数来表征植物对于土壤元素的富集能力。王腾云等^[19] 在福建沿海地区研究得出,稻谷对 Cu、Zn 等元素的富集系数大于 As 等其他重金属元素。李杰等^[18] 对南宁市郊的研究得出,稻谷对 Zn、Cu 富集系数高于其他重金属元素。本次研究 Zn、Cu 富集系数也较高,Zn 的富集系数达到 1.19,Cu 富集系数为 0.273,即 Zn、Cu 呈现出较强的迁移能力,但 Cd 的富集系数达到了 1.4,说明研究区 Cd 极易从土壤迁移到稻米中。根据前文结果,稻米中 Cd 已经出现超标的情况,并且 Cd 具有较大的生物毒性,在土壤中具有较高的化学毒性^[39],因此 Cd 的危害需要引起重视。

(3) 由表 2、表 3 中数据可以看出,土壤部分样品 As、Cd、Hg、Pb、Zn 超过土壤风险筛选值,且稻米中 As、Cd、Pb 也出现了超标的情况。针对土壤与稻米中重金属超标情况进行了点对点的验证,经验证,部分稻米超标的点位对应的土壤含量也存在超标的

情况,但也有部分稻米含量超标的点位对应的土壤点位不存在超标的情况。对土壤元素总量与对应稻米中的元素含量进行相关性分析(表 4) 可以看出,只有 Cd、Cu、Hg 相关性较好,这体现了土壤与稻米中重金属含量关系较为复杂,稻米中重金属含量不仅受到土壤重金属含量的影响,还受到土壤理化性质等其他因素的影响。

表 3 稻米样品重金属含量统计(N=151)

Table 3 Statistics of heavy metal content in rice samples (N=151)

分析项目	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
均值(μg/g)	0.146	0.118	0.166	2.78	0.004	0.341	0.078	18.2
标准差(μg/g)	0.056	0.085	0.08	0.752	0.003	0.165	0.043	2.22
最大值(μg/g)	0.69	0.457	0.64	4.9	0.019	0.99	0.32	24.7
粮食卫生标准*(μg/g)	-	0.2	1.0	-	0.02	-	0.2	-
超标数量(件)	-	26	0	-	0	-	4	-
富集系数	0.02	1.4	0.018	0.273	0.0004	0.028	0.006	1.19

注:标注“*”的数据来源《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)。

2.2 土壤-稻米系统元素迁移影响因素

大量研究表明^[6,40-41],土壤-稻米系统中重金属吸收运移受到多种因素的影响,土壤元素总量、pH 值、有机质、黏土矿物、氧化还原条件、营养元素(N、P、K) 含量以及土壤微生物活性、植物种类及其生理机制都会影响到土壤-稻米系统中重金属的化学形态和迁移能力^[42]。不同土壤条件、作物种类对重金属的吸收迁移规律,是预防土壤以及作物中重金属元素污染危害的基础支撑^[43]。所以,研究土壤-稻米系统元素迁移影响因素至关重要。

2.2.1 土壤重金属总量

土壤重金属总量与稻米重金属含量的相关系数见表 4。分析结果表明,在 $p < 0.01$ 的置信条件下,稻米中 Cd ($R = 0.344, p < 0.01$)、Cu ($R = 0.250, p < 0.01$) 含量与对应的土壤元素总量呈正相关;Hg ($R = -0.255, p < 0.01$) 含量与对应的土壤元素总量呈负相关,这表明土壤 Cd、Cu、Hg 含量直接影响着稻米中 Cd、Cu、Hg 含量,其中 Cd、Cu 存在显著正相关,Hg 存在显著负相关。Cd 具有较大的生物毒性,并且在土壤中具有较高的化学毒性^[39],说明 Cd 较容易从土壤中迁移至稻米中并对人体造成危害。聂呈荣等^[44] 在 2010 年在佛山地区菜地土壤中全量 Cd 与蔬菜中部分的元素含量进行分析对比的研究中,发现 Cd 含量在土壤-作物系统呈极显著正相

表4 稻米与根系土样品重金属含量及土壤理化性质相关系数(N=151)

Table 4 Correlation coefficient of heavy metal content and physical and chemical properties of rice and root soil samples (N=151)

分析项目	相关关系	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
土壤总含量	相关性	0.048	0.344 *	0.138	0.250 *	-0.255 *	-0.178 ^Δ	-0.136	-0.012
	显著性	0.562	0	0.091	0.002	0.005	0.134	0.029	0.883
Corg	相关性	-0.308 *	-0.221 *	-0.384 *	-0.421 *	-0.523 *	-0.375 *	-0.099	-0.500 *
	显著性	0	0.006	0	0	0	0	0.228	0
pH	相关性	-0.016	0.051	-0.089	-0.134	-0.134	-0.161 ^Δ	0.170 ^Δ	-0.069
	显著性	0.845	0.531	0.278	0.1	0.1	0.048	0.037	0.398
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	相关性	0.196 ^Δ	0.325 *	0.240 *	0.224 *	0.199 ^Δ	0.242 *	0.444 *	0.633 *
	显著性	0.016	0	0.003	0.006	0.014	0.003	0	0
土壤全氮	相关性	-0.316 *	-0.172 ^Δ	-0.454 *	-0.503 *	-0.582 *	-0.405 *	0.063	-0.509 *
	显著性	0	0.035	0	0	0	0	0.443	0
土壤全磷	相关性	-0.299 *	-0.123	-0.312 *	-0.174 ^Δ	-0.332 *	-0.304 *	-0.251 *	-0.392 *
	显著性	0	0.131	0	0.032	0	0	0.002	0
K ₂ O	相关性	-0.07	-0.240 *	0.039	0.063	0.135	0.021	-0.563 *	-0.345 *
	显著性	0.394	0.003	0.637	0.444	0.098	0.797	0	0

注:标注“*”的数据在 $p<0.01$ 水平(双侧)上显著相关;标注“ Δ ”在 $p<0.05$ 水平(双侧)上显著相关;除土壤总含量外,其余项目(Corg等)的相关性均为该项目与元素富集系数的相关性。

关系。所以控制土壤 Cd 总量可以控制稻米中的含量,可以通过抑制外源 Cd 的输入来控制土壤以及稻米中的 Cd 含量来实现,从而控制 Cd 污染。Cu 作为植物生长的必需元素,通常表现为较强的迁移能力^[18];因此,土壤与稻米中的 Cu 具有较好的正相关。另一方面,As、Cr、Pb、Zn 在稻米与根系土之间无显著相关性,表明土壤 As、Cr、Pb、Zn 并不会直接显著影响稻米中的含量。周国华^[40]认为,在土壤-稻米系统中,土壤重金属全量代表的是该元素各种形态的综合,并未代表土壤中重金属的生物有效性,总量虽然能代表元素在土壤中的富集程度,但重金属生物可利用性、生物毒性更大程度上取决于形态分布,即相比于土壤全量,土壤有效态重金属含量更能促进谷物产品中重金属的积累^[45]。也有研究表明,土壤中 Pb、Ni、Cr 均为土壤中移动性较差、不易被作物吸收的元素^[46-47],因此作物中的这三种元素含量一般较低,且作物中的含量与土壤中的含量一般无相关关系。这也可能为研究区土壤与稻米中的 Pb、Ni、Cr 的相关性较差的原因。

研究区稻米与根系土之间 Hg 呈显著负相关,其中原因可能与土壤元素形态与土壤其他理化性质(土壤 pH、土壤有机质、土壤 N、P、K 含量等)有关。如随着土壤中总 Hg 增加,土壤中的碳酸盐结合态等稳定形态的 Hg 比例增加而有效态的 Hg 比例较低,使土壤中的 Hg 较难迁移至稻米中。

2.2.2 土壤理化性质

土壤理化性质与稻米元素含量相关系数见

— 744 —

表4,可以看出有以下特点。

(1)除 Pb 外,土壤 Corg 与其他重金属均呈显著负相关。表明土壤 Corg 对除 Pb 外的重金属稻米累积有直接显著的影响。有研究表明,重金属与有机质具有高亲和性,带负电荷的有机质对金属阳离子具有吸附作用,从而抑制土壤重金属元素向稻米中迁移^[43],本次研究中除 Pb 外的重金属元素的行为印证了该结果。另一方面,由于 Pb 在土壤中的活动性较低,使其难从土壤迁移到稻米中,因此有机质较难影响 Pb 在土壤-作物系统中的迁移。也有研究表明,土壤有机质可以通过影响重金属土壤有机结合态从而控制其迁移转化;小分子量的有机质与重金属络合或螯合,会增加重金属元素的移动性^[41]。说明土壤有机质通过多种途径控制以及影响重金属在土壤-作物间的迁移。并且可以通过施用一些有机肥,在提高土壤肥力的同时,减少 As、Cd、Hg、Ni 等迁移进入稻米的比例,从而降低土壤重金属污染的生态风险,这也是通过增施有机肥固化土壤重金属进而达到修复重金属污染土壤的机理所在^[48]。

(2)土壤 pH 与稻米 Ni 含量显著负相关($R = -0.161, p < 0.05$),与 Pb 含量呈显著正相关($R = -0.170, p < 0.05$),表明土壤酸碱度对土壤-稻米中 Ni、Pb 迁移有显著影响。而除 Ni、Pb 外的其他重金属元素,土壤酸碱度对其的迁移无显著影响。已有研究表明^[49],珠三角大多数农用土壤 pH 值越高,吸附重金属的能力越高,原因有:土壤 pH 增强,增大了土壤胶体表面的负电荷,减缓吸附阻力,促进

沉淀能力;而在低 pH 条件下,土壤中的 H^+ 增加了重金属在土壤中交换位的竞争,使得土壤对于重金属的吸附减少,增强了重金属的生物有效性。土壤酸碱度主要通过影响重金属化合物在土壤溶液中的溶解度来控制重金属的行为^[48],酸性越强 Ni 越容易从土壤迁移至稻米。另一方面,碱性增强,多数重金属吸附固定作用也增强,大概率是碱性条件下重金属生物有效性下降从而导致 Ni 较难迁移进稻米中。因此,可以解释土壤 pH 增大,Ni 在土壤-稻米中迁移受到抑制的现象。所以,在改良土壤以及控制重金属的生物有效性时,可以利用该规律,提供通过调节土壤酸碱度来调控土壤重金属生物有效性,达到阻隔或者较少水稻对土壤重金属吸收,保障稻米食用安全性的土壤重金属污染控制技术^[19]。并且在酸性土壤分布区通过适量施用石灰从而减轻重金属污染是土壤污染修复的传统手段^[10]。而在另一方面,对于 Pb 以及其他重金属元素,土壤 pH 对其在土壤-作物间迁移呈促进以及无显著影响的可能原因是:研究区以酸性、强酸性土壤为主,土壤酸碱度变化对元素迁移影响并不显著,而如果当土壤酸碱度上升至中性及碱性时,将会增加土壤中的可溶有机质,从而可能会影响重金属在系统中的迁移^[40],其中的有机质也参与了影响。

(3)孙彬彬等^[50]对黄河沿岸土壤进行研究得出,土壤重金属等微量元素与土壤常量组分硅、铝、铁之间的关系密切常量组分之间的比值(铁×铝)/硅或者铝/硅在一定程度上反映土壤质地。因此,本文采用硅铝比(SiO_2/Al_2O_3)来表征土壤质地,也代表着土壤黏闭性的高低,数值越大,黏闭性越差。由表 5 可以看出, SiO_2/Al_2O_3 与稻米重金属富集系数均存在显著正相关关系,即土壤粒径越大,黏闭性越差,迁移至稻米中重金属越高。王腾云等^[19]在 2016 年研究中得出黏闭性的土壤可减少稻谷对于 Cd 的吸收。通过对比可以看出,不同的地区,不同元素, SiO_2/Al_2O_3 对于重金属的迁移有着不同的影响。所以, SiO_2/Al_2O_3 为影响重金属在土壤-稻米间迁移的重要因素,黏闭性强的土壤可以减少重金属向稻米中迁移。

(4)土壤全 N 与稻米中除 Pb 外重金属富集系数具有负相关;土壤全 P 与稻米除 Cd 外重金属富集系数具有负相关关系;土壤 K_2O 与 Cd、Zn、Pb 等元素具有负相关关系。刘兰英等^[51]研究(2018 年)也发现土壤 N、P、K 与土壤重金属也存在不同程度的正、负相关。一方面,使用氮肥磷肥会改变土壤的

酸碱度,对重金属的溶解度以及重金属在土壤中的形态造成影响,从而影响重金属的迁移,另一方面,不同性质和不同形态的肥料也会影响重金属溶解能力^[48]。所以,可以通过增施肥料降低土壤重金属迁移能力,从而降低生态风险。

2.3 稻米重金属含量预测模型的建立

前人经过大量的研究表明,土壤-作物中重金属的相关模型主要有指数模型、对数模型、线性模型三大类^[52-56],并且在重金属含量较低时,通常表现为线性关系^[57]。这三种模型中,对数与指数模型可以相互转换,存在一定的数学关系,因此,土壤-作物系统中的重金属含量模型主要为线性的与对数线性模型。前文结果显示,稻米中重金属含量不仅与土壤重金属含量有关,还受到土壤 pH、土壤质地等土壤理化性质的影响,因此将前文研究的所有影响因素作为自变量,采取对数模型(公式 1),应用逐步多元回归分析,采用最佳拟合模型,建立稻米中重金属元素的预测模型并对稻米中重金属含量进行预测。本文随机抽取 130 个组样本进行对数线性模型拟合,建立模型后使用剩余 21 组样本进行效果验证(公式 2)。误差统计见表 6(结果已剔除异常值),并根据回归模型绘制了稻米元素预测值与实测值对比图(图 2)。

$$\log[C_{\text{稻}}] = a + b[\text{pH}] + c\log[C_{\pm}] + d\log[\text{Corg}] + e\log[SiO_2/Al_2O_3] + f\log[C_N] + g\log[C_P] + \cdots \quad (1)$$

$$RE = |(P_i - C_{\text{稻}})/P_i| \quad (2)$$

式中: $\log[C_{\text{稻}}]$ 为稻米中重金属含量的对数值,其余同理; $a、b、c、d、e、f、g$ 等为常数; P_i 为稻米元素实测含量, $C_{\text{稻}}$ 为稻米元素预测含量,取其平均值以及中位数验证预测模型的精确性。

从表 5 中可以看出,各重金属之间迁移模型的拟合程度均不相同,均到达显著相关水平。其中以 Hg 含量预测模型 $R(R=0.517, p<0.05)$ 值最大,并且 Cd、Hg、Pb 等元素经过多元拟合效果通常比单因素拟合效果要好。使用拟合程度较高的 Cd、Hg、Pb 三个元素绘制散点图(图 2),可以看出 Cd、Hg、Pb 模型预测值与实测值之间有着较好的一致性,实测值与预测值基本靠近 1:1 标准线分布,这与其影响因素(土壤 pH、土壤元素总量等)较多以及影响因素的相关性较好有关。

由于不同元素所受到的影响因素不相同,所以不同预测方程由不同的因素控制。例如 Cd 预测方程由土壤 Cd 总量、土壤 K_2O 控制,Hg 由土壤总氮、

表 5 研究区水稻重金属影响因素及其预测方程

Table 5 Influencing factors and prediction equations of rice heavy metals in the study area

分析项目	常量	log [土]	log [N]	log [P]	log [Corg]	pH	log [SiO ₂ / Al ₂ O ₃]	log [K ₂ O]	R *
log[稻 As]	-0.844	-	-	-	-0.172	-	-	-	0.219
log[稻 Cd]	0.897	0.556	-	-	-	-	-	-0.363	0.421
log[稻 Cr]	-0.779	-	-	-	-	-	-	-0.166	0.221
log[稻 Cu]	-0.219	0.139	-	0.167	-	-	-	-	0.354
log[稻 Hg]	2.596	-	-0.652	-	-	-	-	-	0.517
log[稻 Ni]	0.007	-	-	-	-0.277	-0.105	-	0.157	0.380
log[稻 Pb]	-6.015	-	1.608	-	-1.430	-	-	-	0.536
log[稻 As] =0.172log[Corg] -0.844									
log[稻 Cd] =0.556log[Cd] -0.363log[K ₂ O] +0.897									
log[稻 Cr] = -0.166log[K ₂ O] -0.779									
log[稻 Cu] =0.167log[P] +0.139log[土] -0.219									
log[稻 Hg] = -0.652log[N] +2.596									
log[稻 Ni] = -0.105[pH] -0.277log[Corg] +0.157log[K ₂ O] -0.007									
log[稻 Pb] =1.608log[N] -1.430log[Corg] -6.015									

注：“*”表示显著性水平均为 $p < 0.05$ 。

土壤质地、土壤 K₂O 控制;并且与稻米元素含量与土壤含量影响因素进行对比可以看出,预测方程采用的因子均与该元素在稻米中的含量呈显著或极显著相关,其他相关性较差或没有显著性的因子被舍弃。另外,本次研究预测模型相关系数最高为 0.517,相对较小,其中的原因可能是:稻米累积重金属不仅受到土壤全量与土壤理化性质的影响,还受到重金属形态,水稻基因型^[22]等因素的影响。曾翔等^[58]研究结果表明,特种稻、常规早籼稻、三系杂交晚稻、两系杂交晚稻常规晚籼稻等不同品种的稻米中糙米含 Cd 量是逐渐降低的;李正文等^[59]通过分析同一种植地块的稻米籽粒的 Cd 含量发现,品种间存在差异。所以这个多参数拟合模型,理论上应该已包含了土壤理化性质、重金属有效性因素,水稻基因等多种因素影响,如果预测模型中有更多的影响因子的加入,可能提升模型的拟合效果,会使模型更加精准。

通过进行误差验证(表 6)可以看出,所有预测模型平均误差均在 35% 以下,最小值为 As(7.8%),最大值为 Ni(31.6%),且 As、Cd、Cr、Cu、Pb 预测模型均在 20% 以下,预测效果较好,精准度较高,可以作为该地区的稻米元素预测,并且可以为其他类似地区的生态风险评价以及重金属生物有效性研究提供参考。

表 6 预测模型误差统计值

Table 6 Statistics of prediction model errors

预测模型参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
误差平均值(%)	7.8	11.0	11.0	18.5	24.0	31.6	10.2
误差中位数(%)	6.73	4.48	6.8	19.2	17.6	19.0	6.16
误差最大值(%)	22.52	43.03	32.05	53.31	58.06	77.62	34.96
误差最小值(%)	0.82	1.41	0.35	2.70	0.99	5.63	0.89

注:误差已经剔除异常值。

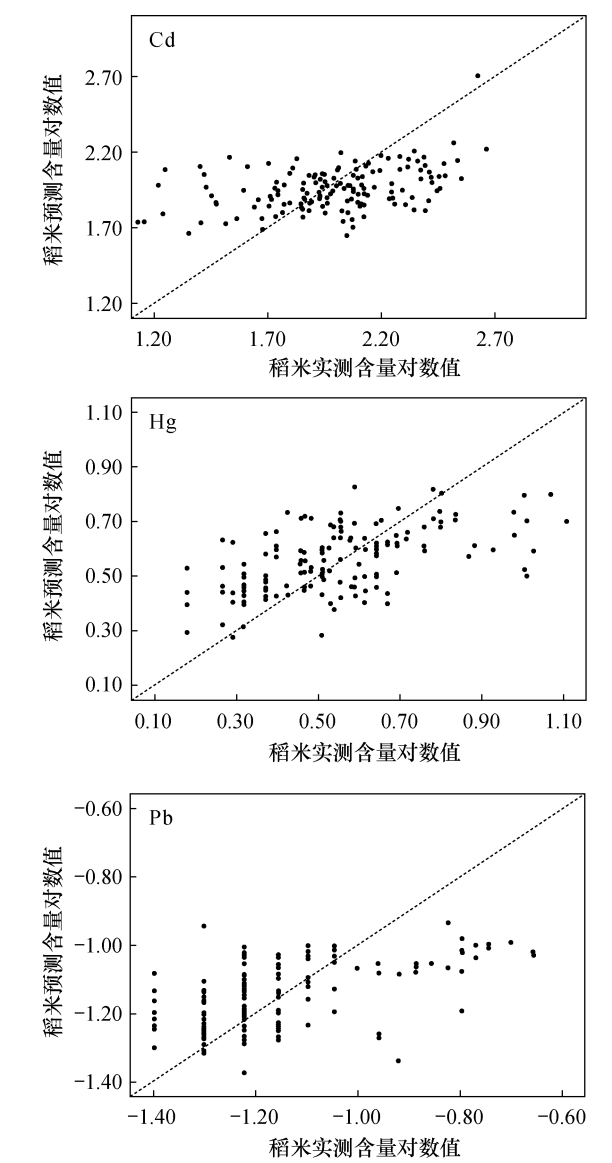


图 2 稻米重金属逐步回归实测值与预测值对比
Fig. 2 Comparison between the measured and predicted values of rice heavy metal stepwise regression

2.4 重金属危害与健康地质

根据前文研究结果可知,本研究区土壤与稻米较为洁净重金属含量水平不高,土壤 As、Cd、Hg、

Pb、Zn 出现少量超标情况,稻米中 Cd 出现少量超标且 Cd 的生物有效性较高,人类过多地摄入重金属可能会引起重金属中毒、癌症、器官衰竭等危害。而食物来源则是造成重金属在体内聚集的主要来源且稻米为我国非常重要的主食^[60-61],可能存在轻微生态风险。又因为重金属迁移至稻米中受到了多种因素的影响,所以可以采取如下几点措施来切断或者抑制重金属的迁移,降低人类摄入的风险:施用有机肥料、在田内泼洒石灰、施用碱性的肥料(氮磷钾肥)。在此基础上,进行地方病、流行病、恶性肿瘤等调查,探索重金属的迁移规律、空间分布与疾病的关系,探究疾病与重金属的迁移规律、元素环境地球化学特征的内部联系与防治方法,从地质学、地质自然环境方法探讨人体健康问题。

3 结论

研究表明调查区根系土酸性较强,重金属含量较低,土壤较为洁净;少量稻米样品 As、Cd、Pb 轻微超过了 GB 2762—2017 中的限值,并且 Cd 元素富集系数较大,Cd 存在的生态风险需要引起重视。土壤重金属总量、土壤 pH 值、土壤质地、土壤 Corg、土壤 N、P、K 等因素均影响重金属在土壤 - 稻米系统中的迁移。使用对数线性模型,将土壤重金属总量,土壤 pH、土壤质地、土壤 Corg 等作为自变量进行多元回归分析得到的模型误差较小,可以较好地预测当地以及相似地区的水稻籽粒中的重金属含量。

本工作对于土壤重金属污染治理修复提供了方法依据,对于开展重金属生物有效性研究以及水田土壤污染修复、相似地区生态风险评价提供了参考;并且加入了土壤中的大量营养元素(N、P、K)作为影响因素进行研究,对于探明大量营养元素对于土壤重金属迁移至稻米的影响以及为科学施肥指导提供了参考,也为探究研究区疾病与重金属地球化学特征、迁移规律的内部联系提供了思路,具有一定的现实意义。基于稻米中 Cd 存在超标且 Cd 的富集系数较大,建议调查区控制外源 Cd 输入、降低重金属的生物有效性,控制当地稻米食用安全性,降低土壤与稻米的生态风险与人体摄入重金属的风险。

4 参考文献

[1] 王瑶瑶,郝毅,张洪,等. 珠三角地区大米中的镉砷污染现状及治理措施[J]. 中国农学通报, 2019, 35 (12):63-72.
Wang Y Y, Hao Y, Zhang H, et al. Cadmium and arsenic

pollution in rice in the pearl river delta and the counter measures [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2019,35 (12):63-72.

[2] 胡培松. 土壤有毒重金属镉毒害及镉低积累型水稻筛选与改良[J]. 中国稻米,2004(2):10-12.
Hu P S. Cadmium detoxification in soil and breeding of new rice with less cadmium accumulation [J]. China Rice,2004(2):10-12.

[3] 刘君,张猛,张士荣,等. 山东省水稻产地土壤重金属污染风险评价[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版),2019,36(2):112-118.
Liu J, Zhang M, Zhang S R, et al. Pollution risk evaluation of heavy metals in paddy soils in Shandong Province [J]. Journal of Laiyang Agricultural College (Natural Sciences Edition), 2019,36(2):112-118.

[4] 杭小帅,周健民,王火焰,等. 常熟市高风险区水稻籽粒重金属污染特征及评价[J]. 中国环境科学,2009, 29(2):130-135.
Hang X S, Zhou J M, Wang H Y, et al. Heavy metal pollution characteristics and assessment of rice grain from a typical high risk area of Changshu City, Jiangsu Province [J]. China Environmental Science, 2009, 29 (2):130-135.

[5] Sun G X, Wiele T V D, Alava P, et al. Arsenic in cooked rice: Effect of chemical, enzymatic and microbial processes on bioaccessibility and speciation in the human gastrointestinal tract [J]. Environmental Pollution, 2012, 162:241-246.

[6] Chen T, Liu X, Zhu M, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban - rural transitional area of Hangzhou, China [J]. Environmental Pollution, 2008, 151(1):67-78.

[7] 甘国娟,朱晓龙,刘妍,等. 田间条件下 Pb 在土壤 - 水稻中的迁移特征 [J]. 环境化学, 2015, 34 (3): 514-519.
Gan G J, Zhu X L, Liu Y, et al. Transfer characteristics of Pb in soil - rice system under field conditions [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3):514-519.

[8] Usman A, Kuzyakov Y, Stahr K. Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge - contaminated soil [J]. Journal of Soils and Sediments, 2005, 5(4):245-252.

[9] Ok Y S, Lim J E, Moon D H. Stabilization of Pb and Cd contaminated soil sand soil quality improvements using waste oyster shells [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2011, 33(1):83-91.

[10] Moreno A M, Quintana J R, Pérez L, et al. Factors influencing lead sorption - desorption at variable added

- metal concentrations in Rhodoxeralfs[J]. Chemosphere, 2006, 64: 758 – 763.
- [11] Vega F A, Covelo E F, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 298(2): 582 – 592.
- [12] Halim M, Conte P, Piccolo A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced exogenous humic substances[J]. Chemosphere, 2003, 52(1): 265 – 275.
- [13] Romero F M, Villalobos M, Aguirre R, et al. Solid – phase control on lead bioaccessibility in smelter – impacted soils [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55: 566 – 575.
- [14] Ajmone – Marsan F, Biasioli M, Kralj T, et al. Metals in particle – size fractions of the soils of five European cities [J]. Environmental Pollution, 2008, 152(1): 73 – 81.
- [15] Luo X S, Yu S, Li X D. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health [J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 1317 – 1326.
- [16] Madrid F, Diaz – Barrientos E, Madrid L. Availability and bio – accessibility of metals in the clay fraction of urban soils of Sevilla [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 605 – 610.
- [17] Qian J, Shan X Q, Wang Z J, et al. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle – size fractions of soil [J]. The Science of the Total Environment, 1996, 187: 131 – 141.
- [18] 李杰, 朱立新, 康志强. 南宁市郊周边农田土壤 – 农作物系统重金属元素迁移特征及其影响因素[J]. 中国岩溶, 2018, 37(1): 43 – 52.
- Li J, Zhu L X, Kang Z Q. Characteristics of transfer and their influencing factors of heavy metals in soil – crop system of peri – urban agricultural soils of Nanning, South China [J]. Carsologica Sinica, 2018, 37 (1): 43 – 52.
- [19] 王腾云, 周国华, 孙彬彬, 等. 福建沿海地区土壤 – 稻谷重金属含量关系与影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(3): 295 – 301.
- Wang T Y, Zhou G H, Sun B B, et al. The relationship between heavy metal contents of soils and rice in coastal areas, Fujian Province, including influencing factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 295 – 301.
- [20] 蒋彬, 张慧萍. 水稻精米中铅镉砷含量基因型差异的研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2002, 22(3): 37 – 40.
- Jiang B, Zhang H P. Genotypic differences in concentrations of plumbum, cadmium and arsenicum in polished rice grains [J]. Journal of Yunnan Normal University (Natural Sciences Edition), 2002, 22(3): 37 – 40.
- [21] 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.
- 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.
- [22] Adams M L, Zhao F J, McGrath S P, et al. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(2): 532 – 541.
- [23] McBride M. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH [J]. Soil Science, 2002, 167(1): 62 – 76.
- [24] 刘情, 陈红燕, 唐豆豆, 等. 苏南典型区土壤 – 水稻系统中重金属迁移特征及定量模型研究[J]. 环境科技, 2016, 29(4): 20 – 25.
- Liu Q, Chen H Y, Tang D D, et al. Migration characteristics and quantitative model of heavy metals in the typical polluted areas of Southern Jiangsu Province [J]. Environment Science and Technology, 2016, 29(4): 20 – 25.
- [25] 赵科理, 傅伟军, 戴巍. 浙江省典型水稻产区土壤 – 水稻系统重金属迁移特征及定量模型[J]. 中国生态农业学报, 2016, 24(2): 226 – 234.
- Zhao K L, Fu W J, Dai W. Characteristics and quantitative model of heavy metal transfer in soil – rice systems in typical rice production areas of Zhejiang Province [J]. Chinese Journal of Eco – Agriculture, 2016, 24(2): 226 – 234.
- [26] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 基于稻米摄入风险的稻田土壤镉临界值研究: 个案研究[J]. 土壤学报, 2008(1): 76 – 81.
- Li Z B, Luo Y M, Song J, et al. Critical values for Cd in paddy field based on Cd risk of rice consumption: A case study [J]. Acta Pedologica Sinica, 2008(1): 76 – 81.
- [27] 陈永胜. 多元线性回归建模以及 MATLAB 和 SPSS 求解[J]. 绥化学院学报, 2007, 27(6): 166 – 168.
- Chen Y S. Multiple linear regression modeling and MATLAB and SPSS solving [J]. Journal of Suihua University, 2007, 27(6): 166 – 168.
- [28] Kempen B, Bres D J, Heuvelink G B. Updating the 1 : 50000 Dutch soil map using legacy soil data: A multinomial logistic regression approach [J]. Geoderma,

2009,151 (3-4):311-326.

[29] 王梦梦,何梦媛,苏德纯,等.稻田土壤性质与稻米镉含量的定量关系[J].环境科学,2018,39(4):1918-1925.

Wang M M, He M Y, Su D C, et al. Quantitative relationship between paddy soil properties and cadmium content in rice grains [J]. Chinese Journal of Environmental Science,2018,39(4):1918-1925.

[30] 何燕,周国华,王学求.从微量元素与人体健康关系得到的启示[J].物探与化探,2008,32(1):70-74.

He Y,Zhou G H,Wang X Q. The enlightenment from the relationship between trace elements and human health [J]. Geophysical and Geochemical Exploration,2008,32(1):70-74.

[31] Zhang H K,Shao D D,Zheng L N,et al. Determination of trace mercury in water by on-line solid phase extraction and ultraviolet vapor generation-ICP-MS[J]. Atomic Spectroscopy,2019,40(2):37-41.

[32] Oral E V. Comparison of modified tessier and revised BCR sequential extraction procedures for the fractionation of heavy metals in malachite ore samples using ICP-OES[J]. Atomic Spectroscopy,2019,40(4):122-126.

[33] Liu M T,Mao X F,Liu J X. Direct determination of ultratrace arsenic in blood samples using an *in-situ* dielectric barrier discharge trap coupled with atomic fluorescence spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy,2019,40(3):83-90.

[34] Chen H Y,Teng Y G,Lu S J,et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. Science of the Total Environment,2015,512-513:143-153.

[35] 陈俊坚,张会化,刘鉴明,等.广东省区域地质背景下土壤表层重金属元素空间分布特征及其影响因子分析[J].生态环境学报,2011,20(4):646-651.

Chen J J,Zhang H H,Liu J M,et al. Spatial distributions and controlled factors of heavy metals in surface soils in Guangdong based on the regional geology [J]. Ecology and Environment,2011,20(4):646-651.

[36] Chen J S,Wei F S,Zheng C J,et al. Background concentrations of elements in soils of China[J]. Water, Air, & Soil Pollution,1991,57-58(1):699-712.

[37] 李婷婷,刘子宁,朱鑫,等.珠三角地区土壤重金属元素异常来源浅析及其环境质量评价[J].国土资源导刊,2016,13(2):30-35.

Li T T,Liu Z N,Zhu X,et al. Origin of heavy metal element anomalies in soils of the Pearl River Delta and its environmental quality assessment [J]. Land & Resources Herald,2016,13(2):30-35.

[38] 韩志轩,王学求,迟清华,等.珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J].中国环境科学,2018,38(9):3455-3463.

Han Z X,Wang X Q,Chi Q H,et al. Occurrence and source identification of heavy metals in the alluvial soils of Pearl River Delta region, South China [J]. China Environmental Science,2018,38(9):3455-3463.

[39] 王开峰,彭娜,王凯荣,等.长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J].水土保持学报,2008,22(1):105-108.

Wang K F,Peng N,Wang K R,et al. Effects of long-term manure fertilization on heavy metal content and its availability in paddy soils[J]. Journal of Soil and Water Conservation,2008,22(1):105-108.

[40] 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.

[41] 陈穗玲,李锦文,邓红梅.福建沿海地区农田土壤理化性质与重金属含量的关系[J].湖北农业科学,2014,53(13):3025-3029.

Chen S L,Li J W,Deng H M. The relationship between physical and chemical properties of soil and heavy metal content in Fujian coastal farmland [J]. Hubei Agricultural Sciences,2014,53(13):3025-3029.

[42] 刘全东,蒋代华,高利娟,等.畜禽粪便有机肥源重金属在土壤-蔬菜系统中累积、迁移规律的研究进展[J].土壤通报,2014,45(1):252-256.

Liu Q D,Jiang D H,Gao L J,et al. Research progress on heavy metal accumulation and migration of livestock dung organic fertilizer in soil-vegetable system [J]. Chinese Journal of Soil Science,2014,45(1):252-256.

[43] 王龙龙,郭笃发,李桥.土壤-植物系统重金属污染研究[J].绿色科技,2013(6):236-238.

Wang L L,Guo D F,Li Q. Study on heavy metal pollution in soil-plant system [J]. Journal of Green Science and Technology,2013(6):236-238.

[44] 聂呈荣,林初夏,杜瑞英,等.佛山市菜园地土壤及蔬菜重金属含量特征分析[J].佛山科学技术学院学报(自然科学版),2010(3):1-5.

Nie C R,Lin C X,Du R Y,et al. Heavy metal characteristics of vegetables and their soils in Foshan city [J]. Journal of Foshan University (Natural Science Edition),2010(3):1-5.

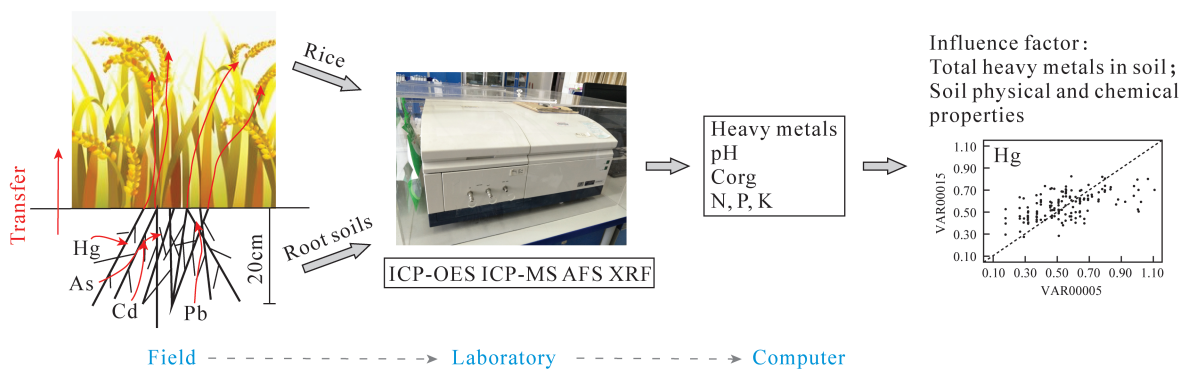
[45] 吴迪,杨秀珍,李存雄,等.贵州典型铅锌矿区水稻土壤和稻中重金属含量及健康风险评价[J].农业环境科学学报,2013,32(10):1992-1998.

- Wu D, Yang X Z, Li C X, et al. Concentrations and health risk assessments of heavy metals in soil and rice in zinc – lead mining area in Guizhou Province, China[J]. Journal of Agro – Environment Science, 2013, 32 (10) : 1992 – 1998.
- [46] 付洪波, 李取生, 骆承程. 珠三角滩涂围垦农田土壤和农作物重金属污染[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6) : 1142 – 1146.
- Fu H B, Li Q S, Luo C C. Heavy metals pollution in the reclaimed tidal flat soils and crops in the Pearl River Delta[J]. Journal of Agro – Environment Science, 2009, 28(6) : 1142 – 1146.
- [47] 何江华, 柳勇, 王少毅, 等. 广州市菜园土主要蔬菜重金属背景含量的研究[J]. 生态环境, 2003, 12(3) : 269 – 272.
- He J H, Liu Y, Wang S Y, et al. Studies on the background levels of heavy metals in major vegetables in Guangzhou vegetable garden soils [J]. Ecology and Environment, 2003, 12(3) : 269 – 272.
- [48] 李波, 青长乐, 周正宾, 等. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属的影响及治污中的应用[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6) : 37 – 40.
- Li B, Qing C L, Zhou Z B, et al. Influence of N, P and organic matter of fertilizers on heavy metals in soil and its application[J]. Chongqing Environmental Science, 2000, 22(6) : 37 – 40.
- [49] 何电源. 关于稻田施用石灰的研究[J]. 土壤学报, 1992, 29(1) : 87 – 93.
- He D Y. A review about studies on liming of paddy soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 1992, 29(1) : 87 – 93.
- [50] 孙彬彬, 周国华, 刘占元, 等. 黄河下游山东段沿岸土壤中重金属元素异常的成因[J]. 地质通报, 2008, 27(2) : 265 – 270.
- Sun B B, Zhou G H, Liu Z Y, et al. Origin of heavy metal anomalies in soils along the Shandong reach of the lower Yellow River, China [J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(2) : 265 – 270.
- [51] 刘兰英, 黄薇, 吕新, 等. 田间环境下土壤 – 水稻系统重金属的迁移特征[J]. 福建农业学报, 2018, 33(1) : 66 – 72.
- Liu L Y, Huang W, Lü X, et al. Migration of heavy metals from soil to rice plant [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2018, 33(1) : 66 – 72.
- [52] Nan Z R, Li J J, Zhang J M, et al. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil – crop system under actual field conditions [J]. Science of the Total Environment, 2002, 285(1 – 3) : 187 – 195.
- [53] Yanai J, Zhao F J, McGrath S, et al. Effect of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* [J]. Environmental Pollution, 2006, 139(1) : 67 – 75.
- [54] Lavado R S, Rodrlguez M, Alvarez R, et al. Transfer of potentially toxic elements from biosolid – treated soil stomaize and wheat crops [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2007, 118(1/4) : 312 – 318.
- [55] Karami M, Afyuni M, Khoshgoftarmanesh A H, et al. Grain zinc, iron, and copper concentrations of wheat grown in central Iran and their relationships with soil and climate variables [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(22) : 10876 – 10882.
- [56] Romkens P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil – plant transfer models to improve soil protection guidelines [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8 – 9) : 2435 – 2444.
- [57] Dudka S, Piotrowska M, Terelak H. Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: A field study [J]. Environmental Pollution, 1996, 94(2) : 181 – 188.
- [58] 曾翔, 张玉烛, 王凯荣, 等. 不同品种水稻糙米含镉量差异 [J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(1) : 67 – 69.
- Zeng X, Zhang Y Z, Wang K R, et al. Genotype difference of brown rices in Cd content [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2006, 22(1) : 67 – 69.
- [59] 李正文, 张艳玲, 潘根兴, 等. 不同水稻品种籽粒 Cd、Cu 和 Se 的含量差异及其人类膳食摄取风险 [J]. 环境科学, 2003, 24(3) : 112 – 115.
- Li Z W, Zhang Y L, Pan G X, et al. Grain contents of Cd, Cu and Se by 57 rice cultivars and the risk significance for Human dietary uptake [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2003, 24(3) : 112 – 115.
- [60] 郭健, 姚云, 赵小旭, 等. 粮食中重金属铅离子、镉离子的污染现状及对人体的危害 [J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(3) : 33 – 35, 85.
- Guo J, Yao Y, Zhao X X et al. Pollution status of lead and cadmium ions in grain and its harm to human [J]. Grain Technology and Economy, 2018, 43(3) : 33 – 35, 85.
- [61] 刘建明, 亓昭英, 刘善科, 等. 中微量元素与植物营养和人体健康的关系 [J]. 化肥工业, 2016, 43(3) : 85 – 90.
- Liu J M, Qi Z Y, Liu S K, et al. Relationship between medium and trace elements and plant nutrition and human health [J]. Journal of the Chemical Fertilizer Industry, 2016, 43(3) : 85 – 90.

Study on the Relationship between the Contents of Heavy Metals in Rice and Root Soils in Typical Townships in the Western Pearl River Delta

CAO Ning^{1,2,3}, SUN Bin – bin^{2,3}, ZENG Dao – ming^{2,3*}, WEN Mei – lan^{1*}, WU Chao^{2,3}, HE Ling^{2,3}, CHENG Xiao – meng^{2,3}

- (1. College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;
- 2. Key Laboratory of Geochemical Exploration Technology, Ministry of Natural Resources, Institute of Geophysics and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
- 3. UNESCO International Center on Global – scale Geochemistry, Langfang 065000, China)



HIGHLIGHTS

- (1) The heavy metal contents in rice and root soil were determined and the pollution risk was analyzed.
- (2) The factors affecting the migration of heavy metals in the soil – rice system were discussed, including the total amount of heavy metals in the soil and the physical and chemical properties of the soil.
- (3) The prediction model of the solid heavy metal content of rice seeds was established and verified, which provided a basis for the future restoration of paddy field pollution and ecological risk assessment.

ABSTRACT

BACKGROUND: The environmental quality of farmland soil is closely related to the safety of edible rice. Studies have shown that under the influence of mining, transportation, and electronics industries, the Pearl River Delta has accumulated a large number of environmental problems. Pollution such as cadmium, mercury and arsenic is becoming more and more serious. The migration and transformation of heavy metals in the soil – rice system is affected by the interaction of their total content, physical and chemical properties of the soil, organic matter, and trace or major elements.

OBJECTIVES: To find out the factors influencing the migration of heavy metals in the soil – rice system in the typical towns of Gaoming District, Foshan City, Guangdong Province, and to provide a basis for the prediction of rice food safety.

METHODS: In the main farmland areas of Mingcheng Town and Genghe Town of Gaoming District, 151 groups of rice and corresponding root soil samples were collected. Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and other techniques were used to determine heavy metals in the soil, nutrient element content, physical and chemical indicators of the soil, and heavy metal content in rice. The characteristics of heavy metal content and its influencing factors were analyzed, and the quantitative prediction model of heavy metal content in rice was established and verified.

RESULTS: Results showed that the heavy metal content of the soil was lower than the average heavy metal content of the soil in Guangdong Province obtained by the first national soil pollution survey, and was lower than the soil risk control value in the national standard *Soil Environment Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land* (GB 15618—2018), resulting in a low soil pollution risk. Except for the slight excess of Cd and Pb in rice, the content of other heavy metals was lower than the limit of food hygiene standards. Total heavy metals and physical and chemical properties (soil pH, soil texture, soil organic matter content, soil N, P, K, etc.) were the key controlling factors for the migration of heavy metals in the soil – rice system. According to the 130 sets of randomly selected data, the total amount of soil heavy metals and soil physical and chemical indicators were used as independent variables to establish rice As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb content multiple regression equation. All reached a significant correlation. After the verification of the remaining 21 sets of data, the median and average of the average error of the prediction equation were 31% at the maximum and 7.8% at the minimum. In general, the prediction effect was good, and the model can be used to predict the heavy metal content of rice in the Gaoming District and similar regions.

CONCLUSIONS: A large number of soil nutrient elements were introduced as the influencing factors when exploring the influence of physical and chemical properties of the soil, and provided a reference for studying the effect of nutrient elements on the migration of heavy metals in the soil to rice, and guidance for future scientific fertilization. The influencing factors of the soil – rice system element migration obtained at the same time provide a reference for carrying out heavy metal bioavailability research, paddy soil pollution remediation, and ecological risk assessment in similar areas. This article briefly discusses methods to reduce the bioavailability of heavy metals in the study area and measures to inhibit the migration of heavy metals and reduce the biological hazards of heavy metals. It also provides ideas for exploring the relationship between the migration characteristics of heavy metals and endemic and epidemic diseases.

KEY WORDS: Pearl River Delta; soil – rice system; physical and chemical properties of soil; heavy metals; correlation analysis; multiple regression prediction; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry; atomic fluorescence spectrometry