



文章栏目：重金属污染土壤修复新技术与新思路专题

DOI 10.12030/j.cjee.202111144 中图分类号 X53 文献标识码 A

杨利玉, 吴攀, 徐梦琪, 等. 基于土壤标准适宜性评价与环境基准的黔西北高 Cd 农用地精准管理新思路[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 4049-4057. [YANG Liyu, WU Pan, XU Mengqi, et al. A novel approach to accurate management of agricultural land with high level Cd in northwest Guizhou—based on current soil standards suitability evaluation and study of environmental benchmark[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 4049-4057.]

## 基于土壤标准适宜性评价与环境基准的黔西北高 Cd 农用地精准管理新思路

杨利玉<sup>1</sup>, 吴攀<sup>1,2,3</sup>, 徐梦琪<sup>1</sup>, 陈勇林<sup>2</sup>, 景灏楠<sup>2</sup>, 杨文骏<sup>1,2,3</sup>

1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025;  
3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025

**摘要** 我国现行土壤标准 (GB 15618-2018) 在高重金属背景值农用地评价的准确性难以满足地方政府对农用地的精准管理。以黔西北水城区高镉 (Cd) 农用地为例, 采集了 164 组土壤-农产品协同监测样品, 系统地探讨了现行标准对农用地评价的适应性, 并基于物种敏感分布模型 (SSD) 反推区域农用地环境风险基准值。结果表明, 研究区土壤 Cd 质量分数总体呈高累积特征, 而农产品可食部位中 Cd 质量分数整体偏低。164 组样品中有 72 组适应性分析结果为不适宜, 假阴性/阳性错误比率为 43.90%。推导所得的土壤风险值临界值 (HC<sub>5</sub>) 和警戒值 (HC<sub>95</sub>) 分别为: 水稻 0.7 和 20.9 mg·kg<sup>-1</sup>、玉米 2.4 和 48.5 mg·kg<sup>-1</sup>、叶菜蔬菜 2.5 和 151.2 mg·kg<sup>-1</sup>。基于上述阈值重新评价研究区农用地, 其适应性比率整体从 56.10% 提高至 97.60%。本研究结果可为类似高背景值重金属农用地的精准分类和管理提供新思路。

**关键词** 重金属; 土壤标准; 农产品; 适应性评价; 分类管理

镉 (Cd) 是一种毒性较强且具有生物蓄积性的重金属。土壤中的 Cd 易通过农作物吸收、转运, 影响食品安全和人体健康<sup>[1-3]</sup>。贵州省地处中国西南喀斯特中心, 生态环境脆弱<sup>[4]</sup>。贵州省土壤 Cd 来源主要有 2 个方面: 一是矿山、冶炼及农药等的人为来源; 二是含矿岩系风化成土过程等的自然来源<sup>[5]</sup>。贵州省土壤中 Cd 背景值为 0.66 mg·kg<sup>-1</sup>, 高于全国 Cd 背景值的 0.097 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[6]</sup>。黔西北矿产资源种类丰富<sup>[7]</sup>, 已发现 32 种矿产 100 余处矿床矿点<sup>[8]</sup>。六盘水市水城区位于该区域。矿冶等人类活动叠加 Cd 高背景值的影响, 加剧了水城区农用地土壤中 Cd 累积, 使得区域农产品安全问题突出<sup>[9]</sup>。本课题组前期调查发现, 该区域有超过一半的农作物种植于 Cd 质量分数高于 0.3 mg·kg<sup>-1</sup> 的耕地上。这些作物的潜在 Cd 暴露风险较高<sup>[10]</sup>。

我国现行土壤质量标准《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准 (试行)》(GB 15618-2018) 规定了农用地土壤重金属 Cd 的风险筛选值 (risk screening value, RSV) 和风险管制值 (risk intervention valve, RIV)。当农用地土壤中重金属质量分数 ≤ RSV 时, 土壤评价等级为“优先保护”等级, 即表明土壤中重金属对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低, 一般情况下可忽略。

收稿日期: 2021-11-24; 录用日期: 2022-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1612442, 32101391); 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802601); 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑 [2022] 一般 222, 黔科合基础 [2020]1Y181); 贵州省高层次人才培养计划项目 (黔科合平台人才 [2016]5664); 贵州省人才基地项目 (RCJD2018-21)

第一作者: 杨利玉 (1995 —), 女, 硕士研究生, 1574312376@qq.com; 通信作者: 吴攀 (1973 —), 男, 博士, 教授, pwu@gzu.edu.cn

当农用地土壤中重金属质量分数介于 RSV 和 RIV 之间时, 土壤评价等级为“安全利用”等级, 即表明土壤中重金属对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险, 需加强土壤环境监测和农产品的协同监测。当农用地土壤中重金属 >RIV 时, 土壤评价等级为“严格管控”等级, 即表明该农用地上种植的可食用性农产品不符中国质量安全标准, 将不被允许继续种植可食用农作物。该标准在湖南<sup>[11]</sup>、福建<sup>[12]</sup>、江苏<sup>[13]</sup>等地区均能较准确地对重金属污染土壤进行分类。但由于中国地缘辽阔, 不同地区农田土壤环境质量差异较大, 同时不同区域土壤重金属污染来源复杂, 采用现行标准对高 Cd 背景值土壤的评价并不完全适用<sup>[14-15]</sup>。这或将制约地方政府对农用地的精确分类和管理。

本研究以黔西北六盘水市水城区水稻、玉米和蔬菜种植农用地为研究对象, 系统采集 164 组土壤-农产品协同监测样品, 在厘清该区域农田土壤和农作物可食部位中 Cd 的累积状况及分布特征的基础上, 讨论现行标准对该区域土壤评价的适宜性, 并基于物种敏感度分布曲线, 提出黔西北农田土壤 Cd 的健康风险基准值建议, 以期为黔西北高 Cd 背景值农用地的精准分类和管理提供新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于贵州省西部的六盘水市水城区, 属云贵高原东侧一、二级台地斜坡。东经 104°33'~105°15', 北纬 26°03'~26°55', 总面积 3 054.92 km<sup>2</sup>。水城区位于我国西南典型喀斯特地貌区, 气候类型属于亚热带季风性湿润气候。在低纬度高海拔等因素的作用下, 水城区气候温暖湿润, 年均气温约 14 °C, 7 月最高温约 22 °C。叶菜蔬菜、玉米、水稻是全区的主要粮食作物。六盘水农用土壤中重金属 Cd 平均质量分数为 0.26 mg·kg<sup>-1</sup>, 属于全国土壤重金属地质高背景值区域<sup>[6,10]</sup>。

### 1.2 样品采集与分析

采用 ArcGIS 10.8 软件在农作物主要种植区随机布设了 164 组土壤-作物协同监测点位。其中, 水稻 22 组、玉米 105 组、叶菜蔬菜 37 组 (图 1)。在 2019 年 6 月—2020 年 2 月, 采集土壤和农作物样品, 每对样品均为设置点所在区域实际田块最长对角线 3 个平行样品的混合样。土壤和农作物样品带回实验室后, 土样经过自然晾干、去除根茎碎石、研磨, 分别过 0.149 mm 尼龙网筛, 分装室温保存备用。植株可食部分样品先用自来水清洗干净, 再用去离子水冲洗 3~5 次, 在 105 °C 下杀青 30 min, 并于 75 °C 恒温烘干至恒重, 打碎研磨并通过 0.149 mm 尼龙筛后分装室温保存备用。

土壤的 pH 采用 pH 计 (pHs-3c, INESA Scientific, China) 进行测定, 水土质量比为 2.50 : 1。所有样品采用微波消解法<sup>[16]</sup>进行消解, 消解液采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Thermo Fisher Scientific, USA) 对样品中 Cd 元素进行分析。

### 1.3 质量控制与数据统计

所有实验化学品均为优级纯等级, 使用去离子水。所有的玻璃器皿和器皿都经过清洗, 在硝酸溶液 (HNO<sub>3</sub>, 体积分数为 10%) 中浸泡一晚, 然后用去离子水冲洗并在使用前干燥。实验材料分别有土壤 (GBW07408 (GSS-8))、大米 (GBW10045 (GSB-23))、玉米 (GBW10012 (GSB-3))、叶菜蔬菜 (GBW10014 (GSB-5)) 标准物质和空白样品。土壤、大米、玉米和叶菜

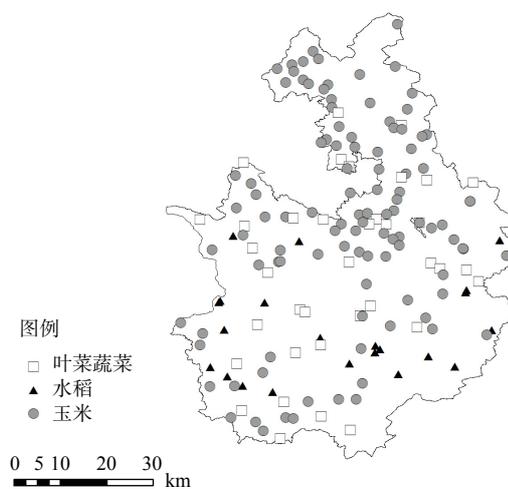


图 1 研究区采样布点图

Fig. 1 Sampling points of research area

蔬菜的回收率分别为 100.91%~107.23%、103.64%~114.82%、97.65%~109.90% 和 104.30%~106.13%。

所有数据采用 SPSS 19.0 进行分析，数据表示为 (平均值±标准差) ( $n=3$ )，所有图形均使用 OriginPro 2019 软件处理。

#### 1.4 地理累积指数

采用地累积指数法 ( $I_{geo}$ ) 评价研究区土壤重金属污染评价<sup>[17]</sup>，其计算式为式 (1)。

$$I_{geo} = \lg\left(\frac{C_s}{1.5 \times B_n}\right) \quad (1)$$

式中： $C_s$  为土壤中重金属 Cd 的测试质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； $B_n$  为黔西北重金属 Cd 的背景值 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。本研究采用贵州省重金属 Cd 背景浓度值作为参比值。地质累积指数法等级分类可分为 7 个级别： $I_{geo} < 0$ ，污染级别为 0 级，表示无污染； $0 \leq I_{geo} < 1$ ，污染级别为 1 级，表示无污染到中度污染； $1 \leq I_{geo} < 2$ ，污染级别为 2 级，表示中度污染； $2 \leq I_{geo} < 3$ ，污染级别为 3 级，表示中度污染到强污染； $3 \leq I_{geo} < 4$ ，污染级别为 4 级，表示强污染； $4 \leq I_{geo} < 5$ ，污染级别为 5 级，表示强污染到极度污染； $I_{geo} \geq 5$ ，污染级别为 6 级，表示极强污染。

#### 1.5 环境基准值推导方法

健康风险基准值采用敏感性分布曲线法 (species sensitivity distribution curve, SSD) 推导<sup>[18]</sup>。SSD 曲线通过概率分布函数将不同物种间的毒理数据外推，实现污染物在生物群落甚至生态系统水平上的风险评估<sup>[19]</sup>。目前，SSD 曲线已被应用于重金属污染土壤的环境基准值的推导，并取得较好结果<sup>[20]</sup>。主要步骤有 3 步：1) 通过对实地采集的农作物样品及其对应土壤中重金属 Cd 质量分数的分析，计算出农作物可食用部分的富集系数 (Bioconcentration factor, BCF) 作为概率分布指标；2) 采用 Log-logistic 型分布拟合 SSD 曲线；3) 参照《食品安全国家标准食品中污染物限量》中规定的各类农作物的 Cd 质量分数限值，反推计算得出基于保护 95% 和 5% 作物类别安全的  $HC_5$  和  $HC_{95}$ ，并将  $HC_5$  和  $HC_{95}$  定义为土壤安全生产的临界值和警戒值<sup>[21]</sup>。

农作物可食用部分的富集系数 (BCF) 为每个农作物品种与其生态环境中污染物总量的浓度比值，其计算式为式 (2)。

$$BCF = \frac{C_i}{C_s} \quad (2)$$

式中： $C_i$  为农作物中重金属 Cd 质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； $C_s$  表示土壤重金属 Cd 质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

农作物的  $1/BCF$  对土壤中重金属 Cd 的富集效应的敏感分布遵循“S”型曲线分布，拟合 SSD 曲线方程见式 (3)。

$$y = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^b} \quad (3)$$

式中： $x$  为  $1/BCF$ ； $y$  为农作物样品 Cd 的累积分布概率， $a$ 、 $b$ 、 $x_0$  为常数。

通过以上方程反推得到农田土壤 Cd 安全基准值，其计算式见式 (4)。

$$x = 10^{\frac{\lg\left(\frac{a}{y} - 1\right)}{b}} + \lg x_0 \quad (4)$$

农田土壤 Cd 安全基准估算值 ( $C_e$ )，其计算式见式 (5)。

$$C_e = C_f \times x \quad (5)$$

根据《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB2762-2017) 标准，大米、玉米、叶菜蔬菜中 Cd 的标准限值 ( $C_f$ ) 分别为 0.20、0.10 和 0.20  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤 pH 与 Cd 质量分数统计结果

研究区土壤 pH 和 Cd 质量分数统计结果如表 1 所示。区域内土壤整体呈中性偏酸，土壤中 Cd 平均质量分数较高，均显著高于贵州省土壤 Cd 背景值 ( $0.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。3 种土壤 Cd 质量分数的变异系数均偏大，且水稻田>玉米地>叶菜蔬菜地，即表明研究区部分点位土壤异常偏高，可能受到了一定的人为污染。从分布率来看，土壤 Cd 质量分数高于贵州省土壤 Cd 背景值质量分数的点位有 153 个，占比 93.29%，有 75.61% 的点位数土壤 Cd 质量分数高于背景值 2 倍以上，仅有 11 个点位土壤 Cd 质量分数小于背景值。比较 3 种土壤间的 Cd 质量分数，叶菜蔬菜土壤 Cd 质量分数相对较高，其算术平均值分别为水稻和玉米土壤 Cd 算术平均值的 16.41 倍和 5.05 倍。因此，几种作物中 Cd 算术平均值大小顺序为：叶菜蔬菜土>>玉米土>水稻土。

表 1 黔西北水城区农田土壤 pH 值和 Cd 质量分数统计特征

作物名称	样品数	土壤 pH		土壤 Cd			
		范围	平均值	范围/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	平均值/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	变异系数	点位超标率
水稻	22	4.67~7.47	6.03	0.26~3.55	1.16	75.02%	90.91%
玉米	105	4.53~8.09	6.35	0.30~66.50	3.77	184.57%	99.05%
叶菜蔬菜	37	4.35~7.77	6.12	0.70~248.00	19.03	219.93%	100%

对照中国现行农用地土壤 Cd 污染风险筛选标准 (GB 15618-2018)，研究区土壤 Cd 质量分数超标情况异常严重，水稻、玉米和叶菜蔬菜土壤的点位超标率均超过了 90%，分别为 90.91%、99.05% 和 100% (图 2)。对水稻而言，仅有 3 个水稻土壤样品 Cd 质量分数小于土壤 RSV (黑色虚线)，占比 13.64%；有 16 个样品 Cd 质量分数介于 RSV 和土壤 RIV (灰色实线) 之间，占比 72.73%；大于 RIV 的样品数量为 4 个。对玉米而言，仅有 1 个玉米土壤样品 Cd 质量分数小于 RSV (灰色虚线)，有 58 个介于 RSV 和 RIV 之间，大于 RIV 的数量为 46 个，分别占总数的 0.95%、55.24% 和 43.81%。全部的叶菜蔬菜土壤 Cd 质量分数高于 RSV，其中有 75.68% 的点位高于 RIV。

### 2.2 农作物可食部位 Cd 质量分数

尽管研究区内 90% 以上土壤点位 Cd 质量分数高于土壤 RSV (图 1)，但农产品调查结果尚较乐观 (图 3)。164 份农产品样品中 Cd 质量分数整体偏低，水稻籽粒、玉米籽粒、叶菜蔬菜 Cd 质量分数的中值分别为  $0.030$ 、 $0.021$ 、 $0.054 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值分别为  $0.057$ 、 $0.032$ 、 $0.080 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，范围分别为  $0.007$ ~ $0.24$ 、 $0.014$ ~ $0.21$ 、 $0.004$ ~ $0.45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据食品安

全国家标准给出的大米、谷物和叶菜蔬菜的限量阈值建议 ( $\text{Cd} = 0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )，超过 95% 的农产品样品 Cd 质量分数均未超过阈值，仅有 2 个水稻籽粒样品 (图 3 (a))、4 个玉米籽粒样品 (图 3 (b)) 和 2 个叶菜蔬菜样品 (图 3 (c)) 超过了对应限量阈值。

### 2.3 土壤重金属污染评价

地累积指数表明研究区农用地表层土壤 Cd 污染较轻 (表 2)，其土壤中 Cd 元素地累积指数均值为 0.077，所有点位中无污染点位的比例近一半，超过 95% 点位属于无污染到中度污染范围。

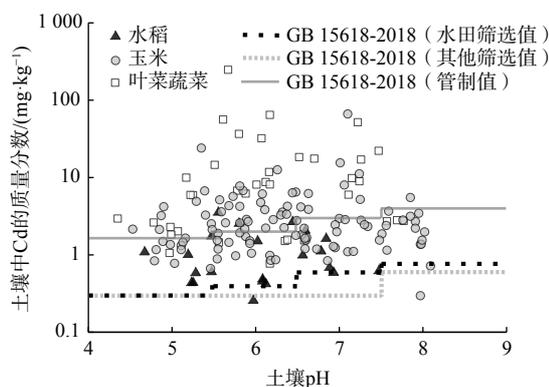


图 2 研究区农田土壤 pH 及土壤 Cd 质量分数散点图  
Fig. 2 Scatter plot of soil pH and soil Cd content in farmland soil of research area

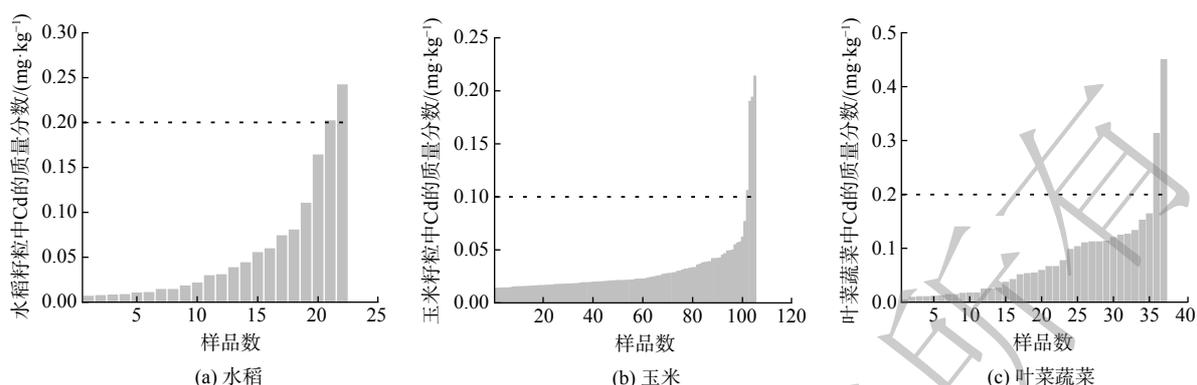


图 3 各供试农作物可食部位 Cd 质量分数

Fig. 3 Cd content in edible parts of all tested crops

#### 2.4 现行标准的适宜性分析

借鉴 ROMKENS 等<sup>[22]</sup>提出的土壤标准适宜性评价方法,验证现行土壤标准在研究区农用地土壤环境安全性划分的适宜性,结果如表 3 所示。当土壤 Cd 质量分数  $\leq$  RSV 时,现行农用地土壤 Cd 的 RSV 合适率为 100%,第 I 类决策错误的概率(土壤评价结果为“安全利用”等级,但农作物可食部位 Cd 质量分数超出限量标准,假阴性)为 0。当土壤 Cd 质量分数介于 RSV 和 RIV 之间时,农作物可食部位

表 2 研究区土壤重金属元素地积累指数

Table 2 Geo-accumulation factors of heavy metals in soils in the study area

地积累指数	污染程度	点位数	百分比
$I_{geo} \leq 0$	无污染	81	49.39%
$0 < I_{geo} \leq 1$	无污染到中度污染	75	45.73%
$1 < I_{geo} \leq 2$	中度污染	7	4.27%
$2 < I_{geo} \leq 3$	中度污染到强污染	1	0.61%
$3 < I_{geo}$	强污染及以上	0	0.00%

表 3 农用地土壤 Cd 风险管控标准在黔西北水稻产地土壤环境质量类别划分的适宜性

Table 3 Suitability of risk control standards for soil Cd contamination of agricultural land in the classification of environmental quality for the rice production areas of Northwest Guizhou

土壤 pH	RSV	RIV	土壤 Cd $\leq$ RSV		RSV < 土壤 Cd $\leq$ RIV		土壤 Cd > RIV		小计
			NES	ES	NES	ES	NES	ES	
			标准合适	假阴性 I 类错误			假阳性 II 类错误	标准合适	
pH $\leq$ 5.5	0.3 <sup>ab</sup>	1.5	0	0	16	0	18	2	36
5.5 < pH $\leq$ 6.5	0.4 <sup>a</sup> /0.3 <sup>b</sup>	2	1	0	21	2	39	2	65
6.5 < pH $\leq$ 7.5	0.6 <sup>a</sup> /0.3 <sup>b</sup>	3	1	0	27	0	14	2	44
pH > 7.5	0.8 <sup>a</sup> /0.6 <sup>b</sup>	4	1	0	17	0	1	0	19

注:表中 RSV 和 RIV 分别表示土壤环境质量标准(GB 15618-2018)中的农用地土壤污染风险筛选值和管制值;NES 和 ES 分别表示农产品不超标样本数和超标样本数;a 表示水田土壤,b 表示其他土壤。

Cd 质量分数的合格比例超出 97%。当土壤 Cd 质量分数大于 RIV 时,第 II 类决策错误的概率(土壤评价结果为“严格管控”等级,但农作物可食部位 Cd 质量分数未超出限量标准,假阳性)高达 92.31%,仅有不到 8% 的样品适宜于现行的农用地土壤 Cd 评价程序。总的来说,现行土壤标准在研究区农用地土壤环境安全性划分的准确性差强人意,特别是当土壤 Cd 质量分数高于现行标准中的土壤 RIV 时(>RIV),164 份土壤-农产品样品中有 72 份样品不适应现行农用地土壤 Cd 风险管控标准,占总数的 43.90%。

### 2.5 土壤 Cd 环境基准值的推导

为解决上述评价结果错误率高的问题，利用物种敏感度分布曲线法 (SSD) 推导农作物合理种植土壤的生态安全阈值。采用 Logistic 分布模型对 1/BCF 值和水稻籽粒、玉米籽粒和叶菜蔬菜 Cd 累积概率进行拟合 (图 4)。通过拟合所得公式，以及食品安全国家标准中水稻籽粒、玉米籽粒和叶菜蔬菜 Cd 的标准限值，反推计算得出 3 种作物基于保护 95% 和 5% 作物类别安全的临界值 (HC<sub>5</sub>) 和警戒值 (HC<sub>95</sub>)。结果显示，研究区水稻、玉米和叶菜蔬菜种植土壤的 HC<sub>5</sub> 值和 HC<sub>95</sub> 值分别为 0.7 和 20.9 mg·kg<sup>-1</sup>、2.4 和 48.5 mg·kg<sup>-1</sup>、2.5 和 151.2 mg·kg<sup>-1</sup>。当土壤 Cd 质量分数低于 HC<sub>5</sub> 值时 (基于不同农作物)，土壤污染评价结果为风险低，可以保护 95% 农产品可食部位 Cd 质量分数低于国家食品中污染物的限量标准。这一结果是现行标准中土壤 Cd 的 RSV (0.3 mg·kg<sup>-1</sup>) 的 2.3~8.3 倍；此外，推导结果表明研究区农田土壤 Cd 的 HC<sub>95</sub> 达到 20.9~151.2 mg·kg<sup>-1</sup>。这表明在此土壤 Cd 质量分数下才会出现 95% 农作物超过国家食品中污染物限量标准的情况，明显高于现行土壤标准中土壤 Cd 的 RIV (1~4 mg·kg<sup>-1</sup>)。

为验证推导阈值的适宜性，将上述阈值重新评价研究区农用地，结果如图 5 所示。推导阈值下的适宜性比率整体从 56.1% 提高至 98.8%。对水稻而言，所有土壤样品 Cd 质量分数均未超过 HC<sub>95</sub>，阈值适应性为 100%。当玉米土壤样品 Cd 质量分数低于 HC<sub>5</sub> 时，不适应数为 2，占比 3.6%。仅有 1 个玉米土壤样品 Cd 质量分数超过 HC<sub>95</sub>，阈值适应性为 97.1%。当叶菜蔬菜土壤 Cd 质量分数未超过 HC<sub>5</sub> 时，所有对应点位的叶菜蔬菜均低于食品安全限量标准。仅有 1 对蔬菜样品不适应推导阈值，阈值适应性为 97.3%。综上所述，与现行土壤标准相比，推导阈值能更好地评价研究区农用地的实际暴露风险。

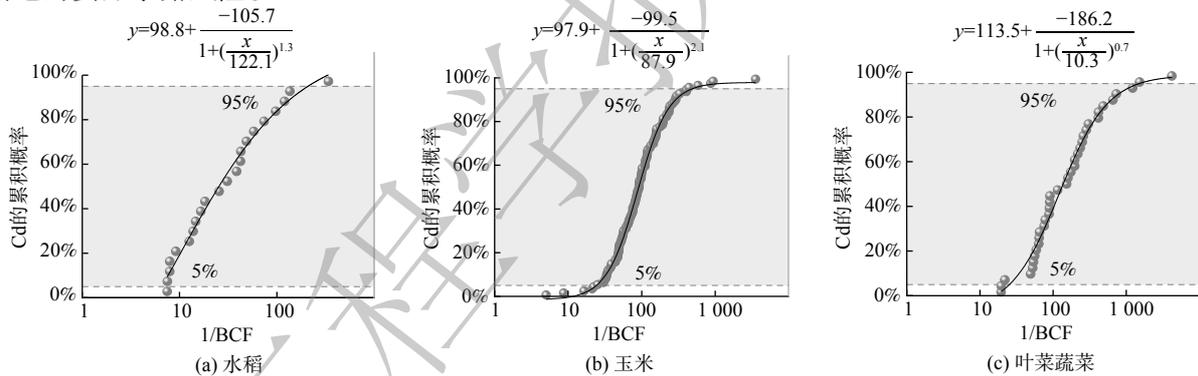
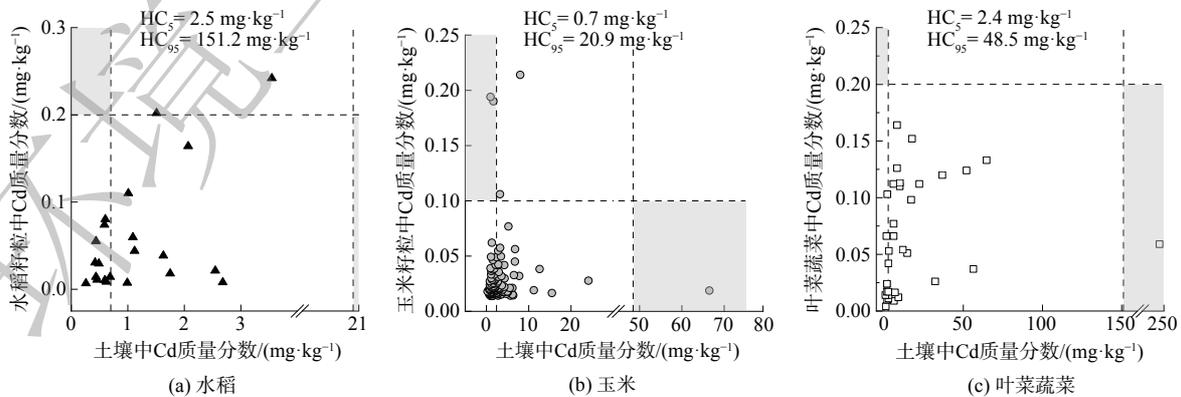


图 4 黔西北水城区农田土壤各类别作物敏感性分布 (SSD) 曲线

Fig. 4 Species sensitivity distribution (SSD) curve of farmland soil to various crops in Shuicheng District, Northwest Guizhou



注：图中灰色部分表示不适宜，白色部分表示适宜。

图 5 推导阈值的适宜性验证

Fig. 5 Suitability verification of derivation threshold

### 3 讨论

黔西北水城区农田土壤中的 Cd 来源复杂。含矿岩系风化成土、长期淋滤作用及铅锌冶炼等人为活动导致了土壤中重金属累积<sup>[23]</sup>。贵州省是典型 Cd 地球化学高背景区，其背景值是全国 Cd 背景值的 6.8 倍<sup>[6]</sup>。含矿岩系风化成土过程是导致贵州土壤 Cd 高累积的主要原因<sup>[24]</sup>。地球化学高地质背景土壤的成土母质主要分为两类：一类是二叠系黑色岩系(含煤层)等富含重金属的母岩；另一类是贵州广泛存在的碳酸盐岩<sup>[14]</sup>。黔西北是典型喀斯特地貌的山区<sup>[25]</sup>，水城区出露地层以二叠系、石炭系发育最好<sup>[26]</sup>。风化成土过程可能是该区域高地质背景土壤 Cd 的主要来源。同时，黔西北矿产资源丰富，是亚洲最大的铅锌矿成矿带之一。自清代以来的土法炼锌向周围环境释放了大量 Cd，并遗留了数以万计的铅锌废渣<sup>[27]</sup>。据不完全统计，黔西北长达 300 多年的土法冶炼遗留的铅锌废渣量达到了  $2 \times 10^7$  t<sup>[28]</sup>。这些 Cd 通过大气沉降、废渣还田、地表径流等过程扩大了污染范围，逐渐对区域农田、河流造成了严重的土壤重金属污染。

在本研究中，研究区域农用地土壤 Cd 质量分数超标率高达 98%，而 165 个农产品中仅有 8 个超过对应限量。这与前人在西南喀斯特地貌区域内的研究结果相似<sup>[29-30]</sup>。推测可能与喀斯特地貌区域碳酸盐岩风化成土导致土壤中重金属有效性较低有关<sup>[31]</sup>。尽管本研究未对土壤中 Cd 的赋存形态进行测定，但现有研究证实了黔西北地区土壤中重金属形态的“低活性”特征<sup>[31-32]</sup>。由于喀斯特地区岩系中含有大量的碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )， $\text{CaCO}_3$  中的  $\text{Ca}^{2+}$  很易与一些金属阳离子(如  $\text{Cd}^{2+}$ ) 交换，降低 Cd 的交换态和有效态质量分数<sup>[33]</sup>。此外，研究区土壤 pH 普遍较高，土壤 pH 的升高会使带负电荷的土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力增加<sup>[34]</sup>；而且土壤中的 Fe、Mn 等离子与 OH 结合形成羟基化合物为重金属离子提供了更多吸附位点<sup>[35]</sup>。另外，碳酸盐岩风化的石灰土盐基饱和度和酸碱缓冲潜力大<sup>[36]</sup>，也进一步延缓了土壤的酸化进程<sup>[37]</sup>。地累积指数结果也显示研究区土壤 Cd 污染并没有那么严重(表 2)，推测自然来源可能是土壤中 Cd 的主要来源。此外，还观测到在土壤 pH 较低时，土壤标准的第 II 类决策错误率大大增加(表 3)。4 种不同 pH 水平下 (pH 小于 5.5、5.5~6.5、6.5~7.5、大于 7.5) 标准的适宜性分析结果错误个数分别为 18、39、14、1，分别占比 50.00%、60.00%、31.82%、5.26%。这表明在较低 pH 的土壤中，现行土壤标准对研究区土壤评价的情况更加复杂，值得后续深入研究。

在环境基准值的推导中，3 种农作物土壤 Cd 临界值 ( $\text{HC}_5$ ) 为土壤 RSV 的 2.3~8.3 倍(表 3)，土壤 Cd 临界值 ( $\text{HC}_5$ ) 表示当土壤 Cd 质量分数小于等于该值时可保证 95% 的种植农作物可食部位 Cd 质量分数将低于国家食品标准。这表明现行农用地土壤标准对研究区农用地土壤而言偏严<sup>[33]</sup>。胡立志等<sup>[30]</sup>探讨了贵州喀斯特地貌区域辣椒质量安全的土壤风险阈值，推算出 3 种不同 pH 水平 (pH 小于 6.5、介于 6.5~7.5、大于 7.5) 下土壤 Cd 风险阈值分别为 RSV 的 3.33、4.21 和 4.17 倍。刘娟等<sup>[38]</sup>在滇东 6 个市(州)农用地土壤也得到了相似研究结果，其推导出的土壤临界值是现行土壤标准中 RSV 的 56.5~394 倍，警戒值远高于现行土壤标准的 RIV。各国现行农用地土壤分类管理策略大多是根据重金属总量划分<sup>[39]</sup>，但土壤中重金属总量并不能代表其生物有效性，土壤中重金属的赋存形态、土壤理化性质(如 pH、有机质、全碳、土壤粘粒质量分数)等都是影响其生物有效性的重要因素<sup>[40-41]</sup>。此外，3 种农作物的土壤 Cd 临界值和警戒值存在明显差异，可能是受到不同地块土壤中 Cd 污染程度和土壤理化性质的影响，也可能与不同作物富集 Cd 的能力差异有关<sup>[38]</sup>。通过分析不同的农作物对土壤中 Cd 的富集能力发现，不同农作物对土壤 Cd 的吸收能力均表现为水稻高于叶菜蔬菜和玉米。这与宋金茜等<sup>[42]</sup>的研究结果一致。

现行农用地土壤标准对管控农用地土壤污染风险、保障农产品质量安全及保护土壤环境有着重要作用<sup>[43]</sup>。但由于中国农用地土壤的异质性、土地类型复杂、重金属来源不同，不同作物对 Cd 富集能力存在差异，导致现行标准并不能准确地对所有农用地进行正确评价，常常出现“土壤严重重金属超标而农产品不超标”的评价结果偏严的情况<sup>[44]</sup>。本研究结果亦证实了这一点，不准确的农用地土壤分类管理策略会妨碍地方政府对受污染土壤的分类和管理<sup>[45]</sup>。因此，应开展区域性的土壤重金属环境基准研究，科学合理的划分区域土壤。将本研究推导的阈值重新评价研究区农用地后，其适应性比率可从 56.1% 提高至 98.8% (图 4)。本研究结果除了为黔西北地方政府实现受

污染农用地的精准分类管理提供新思路,也为其他喀斯特地貌区域土壤重金属污染的源解析和土壤污染治理修复提供参考。此外,未来应进行更大规模地开展数据统计分析,更精确地验证模型的准确性,充分考虑种植农作物中可食部位重金属质量分数,结合土壤理化性质和重金属的赋存形态等数据的分析,以制定适应于地方政府的精准分类标准和管理措施。

#### 4 结论

1) 研究区土壤 pH 整体呈中性偏酸,水稻、玉米和叶菜蔬菜土壤 pH 平均值分别为 6.03、6.35、6.12。土壤重金属 Cd 总体呈高累积特征,98.17% 的土壤样品中 Cd 质量分数高于中国现行土壤 Cd 标准 RSV。与土壤 Cd 高质量分数不同,研究区仅有 8 个农产品中质量分数超过食品安全国家标准,健康风险较小。

2) 164 组土壤-农产品样品中有 72 组样品不适宜现行农用地土壤 Cd 风险管控标准,占总数的 43.9%,采用现行标准对于研究区土壤的评价结果偏严格。

3) 推导出的水稻、玉米和叶菜蔬菜土壤临界值 ( $HC_5$ ) 和警戒值 ( $HC_{95}$ ) 分别为 0.7 和 20.9  $mg \cdot kg^{-1}$ 、2.4 和 48.5  $mg \cdot kg^{-1}$ 、2.5 和 151.2  $mg \cdot kg^{-1}$ 。将上述阈值重新评价研究区农用地,其适应性比率整体从 56.1% 提高至 98.8%。

#### 参 考 文 献

- [1] 杨文毅,张佳,廖柏寒. Cd胁迫下外源有机肥对土壤中Cd有效性和水稻糙米中Cd含量的影响[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2020, 37(1): 105-111.
- [2] 盛昕,赖梦杰,肖乃川,等. 不同品种油菜在镉严格管控类耕地的安全利用探索[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2711-2720.
- [3] 杨文毅,廖柏寒,周航,等. 有机肥施用下水稻不同生育期土壤水稻系统中微量元素与Cd的关系[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(5): 1932-1941.
- [4] 熊康宁,池永宽. 中国南方喀斯特生态系统面临的问题及对策[J]. 生态经济, 2015, 31(1): 23-30.
- [5] 陈拙,吴攀,孟伟,等. 喀斯特地区清虚洞组地层风化对土壤重金属累积的影响[J]. 生态学杂志, 2019, 38(12): 3747-3753.
- [6] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [7] 黄优,桂祥友. 贵州土地复垦发展现状及其对策研究[J]. 环境工程学报, 2008(2): 285-288.
- [8] 侯湖平,黄安平,张绍良,等. 矿产资源开发区与生态脆弱区吻合性分析——以贵州省为例[J]. 矿业研究与开发, 2015, 35(1): 103-108.
- [9] 王春,陈梓杰,王莹,等. 黑色岩系地质高背景区土壤镉富集特征与环境活性[J]. 地球与环境, 2021: 1-8.
- [10] YANG L Y, YANG W T, Gu S Y, et al. Effects of organic fertilizers on Cd activity in soil and Cd accumulation in rice in three paddy soils from Guizhou province[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 107(6): 1161-1166.
- [11] 黄钟霆,易盛伟,陈贝贝,等. 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 43(02): 1-14.
- [12] 林承奇,蔡宇豪,胡恭任,等. 闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 359-367.
- [13] 郝社锋,任静华,范健,等. 江苏某市水稻籽粒重金属富集特征及健康风险评价[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(2): 217-222,228.
- [14] 王旭莲,刘鸿雁,周显勇,等. 地质高背景区马铃薯安全生产的土壤镉风险阈值[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 355-363.
- [15] 王小蒙,郑向群,丁永祯,等. 不同土壤下莴菜镉吸收规律及其阈值研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(10): 1-8.
- [16] 王倩,直俊强,石奥,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中11种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 7-11.
- [17] 赵东杰,王学求. 滇黔桂岩溶区河漫滩土壤重金属含量、来源及潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1609-1619.
- [18] 徐梦琪,杨文毅,杨利玉,陈勇林,景灏楠,吴攀. 黔西北山区耕地重金属健康风险评价及环境基准[J/OL][J]. 环境科学, 2022: 1-15.
- [19] 郎笛,王宇琴,张芷梦,等. 云南省农用地土壤生态环境基准与质量标准建立的思考及建议[J]. 生态毒理学, 2021, 16(1): 74-86.
- [20] 曾庆楠,安毅,秦莉,等. 物种敏感性分布法在建立土壤生态阈值方面的研究进展[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(3): 1220-1224.
- [21] 冯艳红,王国庆,张亚,等. 土壤-蔬菜系统中镉的生物富集效应及土壤阈值研究[J]. 地球与环境, 2019, 47(5): 653-661.
- [22] 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.
- [23] 刘南婷,刘鸿雁,吴攀,等. 典型喀斯特地区土壤重金属累积特征及环境风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 797-809.
- [24] 王雪雯,刘鸿雁,顾小凤,涂宇,于恩江,吴攀. 地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征[J]. 环境科学, 2022, 43(4): 2094-2103.
- [25] 魏赢,刘阳生. 汞污染农田土壤的化学稳定化修复[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1878-1884.
- [26] 杨光龙,陈冲,王林. 黔西北艾家坪-水城地区铅锌矿地质特征及控矿条件[J]. 贵州地质, 2009, 26(1): 31-35.
- [27] 邱静,吴永贵,罗有发,等. 两种先锋植物对铅锌废渣生境改善及重金属迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 798-806.
- [28] 林文杰,周晚春,敖子强,等. 土法炼锌区土地复垦的重金属迁移特征[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(12): 5608-5610.
- [29] 柴冠群,杨娇娇,范成五,等. 镉高地质背景区设施栽培对土壤与蔬菜镉积累的影响[J]. 土壤通报, 2020, 51(6): 1489-1495.

- [30] 胡立志, 刘鸿雁, 刘青栋, 等. 贵州喀斯特地区辣椒镉的累积特性及土壤风险阈值研究[J]. 生态科学, 2021, 40(3): 193-200.
- [31] 张家春, 曾宪平, 张珍明, 等. 喀斯特林地土壤重金属形态特征及其评价[J]. 水土保持研究, 2019, 26(6): 347-352, 358.
- [32] 刘方, 王金凤, 朱健, 等. 地质条件制约对喀斯特区域土壤Cd累积及空间分布的影响[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38(3): 10-16.
- [33] SUNGUR A, SOYLAK M, YILMAZ E, et al. Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions[J]. Soil and Sediment Contamination, 2014 (1), 24: 1-15.
- [34] 杨文毅, 周航, 邓贵友, 等. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 257-263.
- [35] 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 等. 广西典型岩溶区农田土壤-作物系统Cd迁移富集影响因素[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1514-1522.
- [36] 张龙, 张忠启, 何轶, 等. 毕节植烟区炭基有机肥施用适宜性区划研究[J]. 土壤学报: 1-11.
- [37] 董玲玲, 何腾兵, 刘元生, 等. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要理化性质差异性分析[J]. 土壤通报, 2008, 234(3): 471-474.
- [38] 刘娟, 李洋, 张敏, 等. 滇东农田土壤铅污染健康风险评估及基础研究[J]. 农业工程学报, 2021, 37(1): 241-250.
- [39] 葛峰, 云晶晶, 徐珂珂, 等. 重金属铅的土壤环境基准研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(9): 1103-1110.
- [40] 杨文毅, 廖柏寒, 吴攀, 等. 菜籽饼堆肥对水稻土壤Cd有效性及Cd在水稻全生育期转运与累积的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(2): 317-322.
- [41] 张佳, 杨文毅, 廖柏寒, 等. 有机肥对酸性稻田土壤Cd赋存形态的影响途径和机制[J]. 水土保持学报, 2020, 34(1): 365-370.
- [42] 宋金茜. 南京北部长江沿岸农业土壤及农产品重金属风险评价研究[D]. 南京农业大学, 2017.
- [43] 袁国军, 卢绍辉, 梅象信, 等. 农用地土壤污染风险管控标准延伸理解及其评价标准现状分析[J]. 中国农学通报, 2020, 36(2): 84-89.
- [44] 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.
- [45] 罗慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤Cd污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1538-1544.

(责任编辑: 靳炜)

## A novel approach to accurate management of agricultural land with high level Cd in northwest Guizhou—based on current soil standards suitability evaluation and study of environmental benchmark

YANG Liyu<sup>1</sup>, WU Pan<sup>1,2,3,\*</sup>, XU Mengqi<sup>1</sup>, CHEN Yonglin<sup>2</sup>, JING Haonan<sup>2</sup>, YANG Wentao<sup>1,2,3</sup>

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Laboratory of Karst Georesources and Environment (Guizhou University), Ministry of Education, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang 550025, China

\*Corresponding author, E-mail: pwu@gzu.edu.cn

**Abstract** The accuracy of China's current soil standard (GB 15618-2018) in the evaluation of agricultural land with high heavy metal content was challenging, which was difficult to meet the accurate management of agricultural land by local government. In this study, 164 pairs of soil-corn samples were collected in Shuicheng District, Northwest Guizhou., the adaptability of current standards to agricultural land evaluation was systematically discussed, and the regional agricultural land environmental risk benchmark value was deduced by means of species sensitive distribution model (SSD). The results showed that the Cd accumulation in the soil of the study area was generally high. However, the Cd content in the edible parts of agricultural products was low as a whole. The results of adaptability analysis of 72 of 164 pairs samples were inappropriate, and the false negative/positive error rate was 43.9%. The hazardous concentration of 5% (HC<sub>5</sub>) and of 95% (HC<sub>95</sub>) of soil Cd were: 0.7 and 20.9 mg·kg<sup>-1</sup> for rice, 2.4 and 48.5 mg·kg<sup>-1</sup> for corn, 2.5 and 151.2 mg·kg<sup>-1</sup> for leafy vegetables, respectively. After re-evaluating the agricultural land in the study area by the deduced value, the adaptability ratio increased from 56.10% to 97.60%. Those results would provide a positive idea for the accurate classification and management of region with high heavy metals level.

**Keywords** heavy metals; soil standards; agriculture products; adaptability evaluation; classification management