

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023080901

CSTR:32061.14.hjhx.2023080901

贺芳, 汤泉, 郑刘根, 等. 亳州市土壤-白芍典型重金属含量分布及风险评价[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 187-198.

HE Fang, TANG Quan, ZHENG Liugen, et al. Distribution and risk assessment of typical heavy metals in soil-Paeoniae Radix Alba in Bozhou City[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 187-198.

亳州市土壤-白芍典型重金属含量分布及风险评价*

贺芳¹ 汤泉^{1**} 郑刘根² 刘桂建³ 王玲玲^{3,4}

(1. 安徽大学生命科学学院, 合肥, 230601; 2. 安徽省矿山生态修复工程研究中心, 合肥, 230601;
3. 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 合肥, 230026; 4. 安徽省环境科学研究院, 合肥, 230022)

摘要 以亳州市谯城区为研究区域, 采集了 143 组白芍及根际土壤样品, 分析了土壤和白芍中典型重金属 Cd、Cr、Ni 的含量, 并采用单因子污染指数法 (P_i)、潜在生态风险指数法 (RI、 E_i) 和生物富集系数 (BCR) 评价土壤重金属污染和白芍重金属富集特征. 同时, 利用危害商值、靶器官毒性剂量法、致癌风险值和蒙特卡洛模拟等方法对白芍中 Cd、Cr、Ni 对人体健康的风险进行评估. 研究结果显示, 土壤中 Cd、Cr、Ni 的含量范围分别为 0.09—0.42、24.07—117.13、26.74—62.96 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. P_i 值显示 Cd 污染程度最为严重; RI 值表明研究区土壤的潜在生态风险水平较低; BCR 结果表明相较于 Cr 和 Ni, 白芍更容易富集 Cd. 人体健康风险评估结果显示, 白芍中 Cd、Cr、Ni 的非致癌风险值均小于 1, 但靶器官毒性剂量法修正后的非致癌健康风险值结果高于传统的危害商值法, 尤其是对于 Cr 造成的非致癌风险明显提高; 致癌风险值在 1×10^{-6} 至 1×10^{-4} 之间, 均处于可接受范围内; 利用蒙特卡洛模拟进行不确定性分析, 对非致癌健康风险和致癌风险的评估结果与确定性评估一致. 结果表明, 亳州市谯城区的土壤和白芍中重金属污染程度较低, 白芍中典型重金属 Cd、Cr、Ni 产生的人体健康风险也处于可接受水平.

关键词 土壤, 白芍, 重金属, 生态风险评价, 人体健康风险评估, 靶器官毒性剂量法, 蒙特卡洛模拟.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Distribution and risk assessment of typical heavy metals in soil-Paeoniae Radix Alba in Bozhou City

HE Fang¹ TANG Quan^{1**} ZHENG Liugen² LIU Guijian³ WANG Lingling^{3,4}

(1. School of Life Sciences, Anhui University, Hefei, 230601, China; 2. Anhui Province Engineering Laboratory for Mine Ecological Remediation, Hefei, 230601, China; 3. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China; 4. Anhui Research Academy of Environmental Sciences, Hefei, 230022, China)

Abstract 143 sets of Paeoniae Radix Alba and rhizosphere soil samples were collected from Qiaocheng District, Bozhou City. The contents of typical heavy metals (e.g., Cd, Cr, and Ni) in soils and Paeoniae Radix Alba were determined. The heavy metal pollution in soils were evaluated by using the methods of single-factor pollution index (P_i) and potential ecological risk index (RI, E_i), while the enrichment characteristics of heavy metal in Paeoniae Radix Alba were assessed by bioconcentration coefficients (BCR). Simultaneously, hazard quotients (HQ), target organ toxic dose method (TTD), carcinogenic risk values (CR), and Monte Carlo simulation were employed to assess

2023 年 8 月 9 日收稿 (Received: August 9, 2023).

* 国家自然科学基金 (42072200) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42072200).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: tangquan@mail.ustc.edu.cn

the risks of Cd, Cr, and Ni in *Paeoniae Radix Alba* to human health. The results revealed that the contents of Cd, Cr, and Ni in the soil ranged from $0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $0.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $24.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $117.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and $26.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $62.96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The P_i values indicated that Cd pollution was the most severe. The RI values indicated that the potential ecological risk level in the research area's soil was relatively low. The BCR results suggested that Cd had a higher tendency to accumulate in *Paeoniae Radix Alba* when comparing to Cr and Ni. The human health risk assessment results showed that the non-carcinogenic risk values of Cd, Cr, and Ni in *Paeoniae Radix Alba* were all below 1. However, the non-carcinogenic health risk values obtained through TTD were higher than those obtained through the HQ, especially for Cr, which significantly increased the non-carcinogenic risk. The CR values ranged from 1×10^{-6} to 1×10^{-4} , all within an acceptable range. Uncertainty analysis using Monte Carlo method showed consistent results with deterministic assessments for both non-carcinogenic and carcinogenic health risks. Overall, the levels of heavy metal pollution in soils and *Paeoniae Radix Alba* were relatively low in the studied areas. Moreover, the human health risks caused by Cd, Cr, and Ni in *Paeoniae Radix Alba* were within acceptable levels.

Keywords soil, *Paeoniae Radix Alba*, heavy metals, ecological risk assessment, health risk assessment, target organ toxicity dose method, Monte Carlo simulation.

随着工业化的发展,土壤重金属污染已成为许多国家关注的严峻问题^[1]. 土壤中的重金属元素来源主要可以分为土壤母质和人类活动输入两个方面,土壤母质主要来自岩石,如岩浆岩、沉积岩和变质岩等;人类活动来源主要有农业肥料、污水、工业采矿、化石燃料的燃烧、固定废弃物等^[2]. 2014年4月,环境保护部发布《全国土壤污染状况调查公报》^[3],公报显示,全国土壤调查点位总超标率为16.1%. 土壤重金属向作物中迁移富集是人类通过食物链接触重金属的一个关键过程^[4],如Nagarajan等^[5]研究表明,药用植物中重金属主要来自种植地的土壤污染;Annan等^[6]对不同产区种植的中药材中重金属元素的含量进行了对比,发现在不同产地环境下种植相同种类的中药材中重金属元素的含量有差异.

安徽省是中药材的重要产地和生产大省,中药材种类达3578种^[7],占全国药材品种的60%. 近年来,安徽亳州白芍种植面积达到2万 hm^2 ,年生产约1.2万t,占全国的70%以上^[8]. 因亳州地区产出的白芍质量好、产量大、疗效显著,历代本草中均记载为道地药材,称之为“亳白芍”. 白芍为常用大宗药材,是芍药 *Paeonia lactiflora* Pall 的干燥根茎,有养血柔肝、缓中止痛、敛阴止汗的功效. 其作为药物的应用可追溯到《神农本草经》,目前在920种中成药处方及2661条中药方剂中均有提及^[9]. 尽管亳州是白芍的主产区,但该地区的土壤重金属含量大多处于警戒水平^[10],甚至存在重金属污染现象^[11]. 这对于白芍的质量和安全性构成了威胁,如赵蓉发现安徽产区生产的白芍中Cd含量超标率为16.67%^[12],钟源等用内梅罗综合污染指数法对白芍污染情况进行评价,发现白芍处于中度污染水平^[13]. 由于中药材用药周期长,重金属(如: Cd、Cr、Ni等)易在体内蓄积,达到一定数量即可呈现毒性作用. 在以往的研究中,研究者通常倾向于选择对市售药材进行重金属含量检测分析,而往往忽视了土壤-药材的迁移富集过程. 此外,这些研究在评价方法上也存在单一性的问题. 为全面了解亳州市谯城区土壤、白芍药材的重金属污染情况,本研究实地采样检测分析了重金属Cd、Cr和Ni的含量特征,并结合多种评价方法系统评估了亳州市谯城区土壤污染生态风险及种植的白芍中重金属产生的健康风险,考虑土壤-白芍中的重金属迁移和富集过程,评估方法更多样化,包括概率风险评估等更复杂的技术,以更好地反映潜在的风险. 这将有助于确保中药材的质量和安全性,并为中药的可持续发展提供更强有力的支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

研究地区位于安徽省西北部(东经 $115^{\circ}33'$ — $116^{\circ}06'$ 、北纬 $33^{\circ}25'$ — $34^{\circ}05'$),地处皖西北边陲,黄

淮平原南端,皖、豫两省交界.在暖温带南缘,气候环境优越,属于暖温带半湿润气候区,有明显的过渡性特征.因气候的过渡性,造成冷暖气团交锋频繁,天气多变,年际降水变化大,雨热同季的气候特征对白芍、牡丹、菊花等中药材生长极为有利.谯城区耕地土壤类型主要为潮土(石灰淡色潮湿锥形土)和砂姜黑土(砂姜钙积潮湿变性土或砂姜潮湿锥形土)^[14],土壤 pH 偏弱碱性,有机质含量为四级水平^[10].

1.2 样品采集与分析

白芍一般栽培 3—6 年后采收,8—9 月为白芍采收期,课题组在此期间对白芍道地产区亳州进行了实地考察和采样,利用梅花采样法在谯城区采集样品,共 143 个,图 1 为采样点信息.

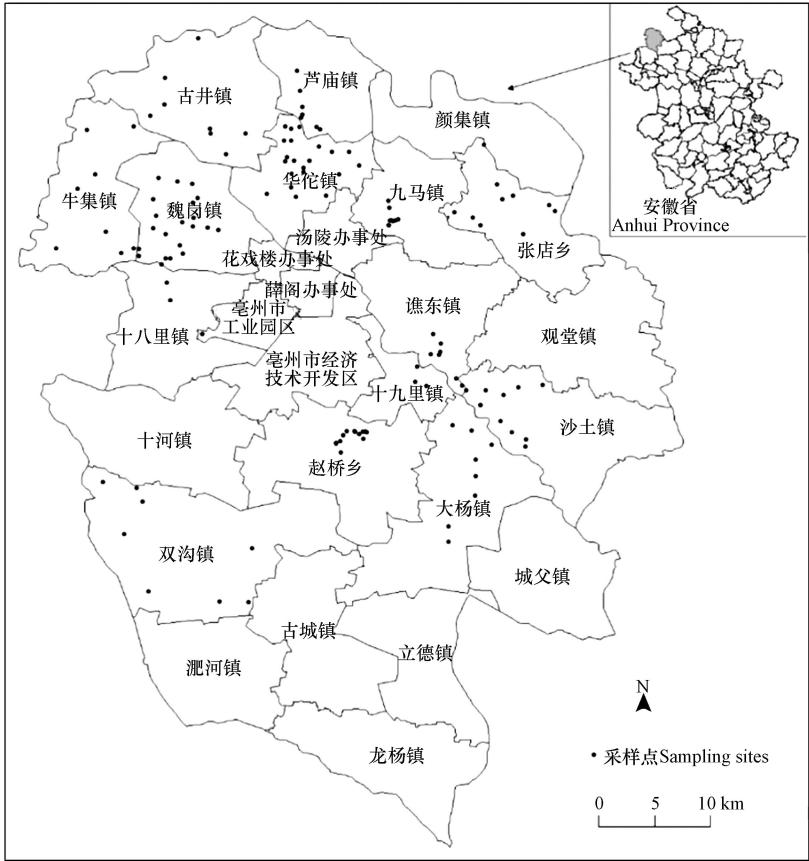


图 1 采样点位图
Fig.1 Sampling sites of soils and Paeoniae Radix Alba

野外带回的土壤样品,经自然室温风干后,除去动植物残体等异物,碾磨过 100 目后备用.将白芍样品去除根状茎和须根,取其主根洗净去皮,放置沸水中煮约 5—15 min,后用超纯水冲洗 3—5 遍,65 ℃ 烘干制得白芍药材.降温后磨成细粉过筛(100 目),在干燥环境下保存备用.

土壤样品消解方法:称取 0.1 g 土壤于聚四氟乙烯消解罐中加入王水(HNO₃:HCl=1:3),置于微波消解仪中进行消解.消解完成后加入混合酸(HNO₃:HF:HClO₄=2:1:1)赶酸.

白芍样品消解方法:称取 0.4 g 白芍于聚四氟乙烯消解罐中,加入 8 mL HNO₃,加盖密封,冷却 1 h 或过夜处理.置于微波消解仪中进行消解,待消解罐冷却后置于电热板赶酸.

赶酸后转入 25 mL 容量瓶,并用超纯水润洗 3—5 遍定容,过 0.45 μm 滤膜后利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Cd、Cr、Ni 含量.该方法已作为法定检测技术纳入《中国药典》(2020 版).在分析过程中,采用空白样品、平行样品和标准参考物质(土壤样品 GBW07548,人参样品 GBW10027)来确保质量控制,回收率为 90.16%—106.32%,结果均符合质量控制要求.

1.3 评价方法

1.3.1 土壤典型重金属污染生态风险评价方法

采用单因子污染指数法评价重金属的污染程度^[15-17].

$$P_i = \frac{S_i}{S}$$

式中, P_i 、 S_i 、 S 分别为重金属单因子污染指数值、土壤重金属实测值、土壤重金属参考值, 本研究以土壤质量国家标准(GB 15618—2018)农用地土壤污染风险筛选值^[18]作为参考值. $P_i \leq 1$, 为安全(无污染), $1 < P_i \leq 2$, 轻微污染(警戒线).

潜在风险指数

$$E_i = T_i \times \frac{S_i}{S}$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i$$

式中, RI 为重金属综合潜在生态危害指数, E_i 为单重金属潜在生态危害指数, T_i 为毒性响应系数, 重金属 Cd 、 Cr 、 Ni 响应系数^[19] 分别为 30、2、5, 该模型由研究者 Hakanson 提出^[20], 对潜在生态风险指数等级的划分, $E_i < 40$, 污染等级为低; $40 \leq E_i < 80$, 污染等级为中等. $RI < 110$, 污染等级为低; $110 \leq RI < 220$, 污染等级为中等.

1.3.2 白芍中典型重金属富集迁移及健康风险评估

生物富集系数(BCF)可以用来表示作物从土壤中吸收富集重金属的能力, 为药材重金属含量与土壤重金属含量的比值^[21-22].

$$BCF = \frac{C_i}{S_i}$$

式中, BCF 为生物富集系数, C_i 为重金属实测含量, S_i 为白芍对应土壤中同一重金属的含量. $BCF > 1$, 强烈富集, $0.1 < BCF < 1$, 中等富集, $0.01 < BCF < 0.1$, 微弱富集, $0.001 < BCF < 0.01$, 极微弱富集.

非致癌风险评价

$$EXPO = \frac{EF \times ED \times IR \times C}{AT \times BW}$$

$$HQ = \frac{EXPO}{RFD}$$

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ$$

式中, $EXPO$ 为人体每日暴露剂量, EF 为暴露频率^[23] ($30 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$), ED 为中药暴露年限(30 a), IR 为药材的日摄入量 ($15 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$), C 为白芍重金属含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), AT 为平均暴露时间(非致癌效应平均时间: $365 \times ED$; 致癌效应平均时间: 70×365), BW 为人群平均体重 (55.9 kg). RFD 为参考剂量^[24], Cd 、 Cr 、 Ni 分别为 0.001 、 1.5 、 $0.02 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$. 本研究采用美国环保署(USEPA)^[25] 建立的非致癌和致癌风险评估模型, 非致癌健康风险评价采用传统的危害商值(HQ)和危害指数法(HI), 当 HQ , $HI < 1$ 表示非致癌因素风险小, 对人体的非致癌健康风险不构成威胁, 当 HQ , $HI \geq 1$ 时, 表示存在潜在的毒性作用.

致癌风险评价

$$CR = SF \times EXPO$$

$$TCR = \sum_{i=1}^n CR$$

式中, CR 为单重金属的致癌风险, TCR 为总重金属致癌风险. SF 为致癌斜率因子, Cd 、 Cr 和 Ni 的致癌斜率因子分别为 6.1 、 0.5 和 0.84 . 当 $1 \times 10^{-6} < CR < 1 \times 10^{-4}$, 表示该重金属引起的致癌风险在人体可接受范围内, 当 $CR > 1 \times 10^{-4}$, 表示超出了人体接收范围, 产生致癌风险.

靶器官毒性剂量法(TTD)

$$HQ = \frac{EXPO}{RFD}$$

TTD 法对于 HI 法进行改进, 将一种重金属存在多个靶器官毒性剂量纳入评估范围^[26-27]. TTD 法的计算公式同上, 所需注意的是要将 RFD 代入相应靶器官的健康指导值. Cr 的靶器官及健康指导值为胃肠道 0.0009、神经 0.01、肾脏 0.01、心脏 0.003 和睾丸 0.005; Cd 的靶器官及健康指导值为神经 0.0002、肾脏 0.0001、心脏 0.0008 和睾丸 0.005^[27-29].

1.4 数据处理

使用 Microsoft Excel 2010、Origin 2023 等软件对数据进行整理分析及绘图.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 土壤-白芍典型重金属含量分布

研究区土壤重金属含量如表 1 所示, Cd、Cr、Ni 的均值分别为 0.21、67.86、40.46 mg·kg⁻¹, 范围分别为 0.09—0.42、24.07—117.13、26.74—62.96 mg·kg⁻¹. 根据我国《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准(试行)》^[18] 的土壤重金属筛选值, 研究区土壤重金属 Cr、Ni 均未超标, 虽然 Cd 部分采样点筛选值超标, 但并未超过土壤重金属管控值. 变异系数可以用来衡量土壤重金属污染与人类活动之间的关系, 其数值越大说明人类活动对土壤重金属污染的影响越大^[30]. 研究区土壤重金属 Cd、Cr、Ni 的变异系数分别为 25.1%、33.4%、19.0%, Cd、Cr、Ni 均为中度变异(16%<CV<36%), 可能受人类活动影响. 已有研究表明亳州产地多用肥料^[11], 过度施用肥料会使土壤中重金属浓度提高, 且随着时间的推移, 这些重金属元素将不断累积. 如磷肥原料多产自沉积岩, 通常含有大量的 Cd 元素, 导致污染; 牲畜粪便等的施用将造成不同程度的 Cr 累积^[31-32]. 除了农业活动影响之外, 工业活动和交通排放等因素也可能导致重金属通过空气中灰尘以大气沉降的方式进入农田, 对重金属的累积产生一定的影响^[33].

表 1 研究区土壤重金属含量统计值
Table 1 Statistics of heavy metal content of soils in the study area

	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Ni/(mg·kg ⁻¹)
最大值	0.42	117.13	62.96
最小值	0.09	24.07	26.74
均值	0.21	67.86	40.46
筛选值	0.3	200	100
管控值	3.0	1000	—
超标率(筛选值)	0.04	0	0
超标率(管控值)	0	0	0
变异系数	25.1%	33.4%	19.0%

注: —为未发布限量值(undisclosed limit values).

我国颁布的最新版《中国药典》(2020 版)^[9] 中明确规定了白芍中 Cd 的限量值为 0.3 mg·kg⁻¹, 与世界卫生组织、美国限量值相同; 欧盟对此限量值设定为 1.0 mg·kg⁻¹; 德国作为欧洲的最大中药应用市场, 其对重金属 Cd 的限量值有着更为严格的标准, 为 0.2 mg·kg⁻¹. 表 2 为研究区白芍重金属含量及各国/地区中药重金属限量标准, Cd、Cr、Ni 的均值分别为 0.04、0.93、1.03 mg·kg⁻¹, 范围分别为 0.01—0.16、0.12—6.30、0.33—5.30 mg·kg⁻¹, 可知研究区所有采样点白芍重金属 Cd、Cr、Ni 均未超过标准限值, 表明亳州作为白芍的道地产区生产种植的白芍有着极高的安全性. 除亳州为白芍道地产区外, 四川、浙江、河南、新疆等地区也多有种植, 对比薛璇^[23]、李沛忆^[34]、郭兰萍^[35] 等的研究, 研究区生产种植的白芍中 Cd 含量低于其他产区.

2.2 土壤-白芍中典型重金属迁移特征

白芍为根茎类药材, 因而其重金属含量受大气沉降等污染影响较小, 故重金属主要来源可能是白芍对土壤重金属的吸收. 众多研究指出, 生物富集系数可用于反映元素在土壤-植物体系中的迁移程度, 因此有研究者使用富集系数来表征植物对土壤重金属的吸收特性^[36], 生物富集系数越大, 说明该重

金属在白芍中的积累能力越强^[37]. 研究区白芍药材中重金属 Cd、Cr、Ni 的生物富集系数范围分别为, Cd(BCF)0.14—0.29, 为中等富集; Cr(BCF)0.005—0.05, Ni(BCF)0.01—0.06, 为微弱富集(Cr 极个别点位极微弱富集, 总体均为微弱富集). 富集系数的差异说明同一中药材对土壤不同重金属的富集能力有所不同, 与 Cr、Ni 相比, 白芍更容易富集 Cd. 这也表明了土壤-植物体系中, 重金属元素的迁移和富集程度受其自身的化学性质影响, Cd 在土壤中的活性较高, 因此更容易从土壤中迁移到植物中, 而 Cr、Ni 则更倾向于滞留在根系土壤中^[38]. 目前虽未发现 Cd 有特定的转运蛋白及吸收通道, 而是通过植物特异或非特异吸收必需元素时附带进入, 但富集系数仍相对较高. 已有研究表明, 在大部分植物中 Cd 在根中会更易积累, 这可能是因为 Cd 与根部皮层细胞的有机物络合形成大分子或难溶的络合物, 如柠檬酸、苹果酸、组氨酸和烟碱酸等在 Cd 的转移中都发挥着重要的作用^[39-40].

表 2 研究区白芍重金属含量(mg·kg⁻¹)及各国国家/地区中药重金属限量标准

Table 2 Heavy metal content (mg·kg⁻¹) in *Paeoniae Radix Alba* and the limits of heavy metals in traditional Chinese medicine in various countries/regions

	Cd	Cr	Ni
范围	0.01—0.16	0.12—6.30	0.33—5.30
均值	0.04	0.93	1.03
欧盟	1.0	—	—
《中国药典》2020年版/美国/世界卫生组织	0.3	—	—
德国	0.2	—	—

注: —为未发布限量值(undisclosed limit values).

2.3 土壤重金属污染生态风险评价

图 2 为研究区土壤单因子污染指数分析, 重金属 Cd、Cr、Ni 污染指数的均值分别为 0.68、0.34、0.41, 范围分别为 0.31—1.39、0.12—0.59、0.27—0.63. 单因子污染指数评价表明 Cd 为主要污染源, 有 3.51% 的采样点显示轻微污染; 而 Cr、Ni 为无污染状态. 总体而言, 采样点位土壤未受到严重重金属污染. 潜在生态风险分析结果如图 2 所示, 研究区土壤重金属单项潜在生态风险指数顺序为: Cd>Ni>Cr, Cr、Ni 均处于低风险等级, 而 Cd 有 0.70% 处于中风险等级. 从 Cd、Cr、Ni 整体的生态风险来看, 研究区土壤属于低风险水平.

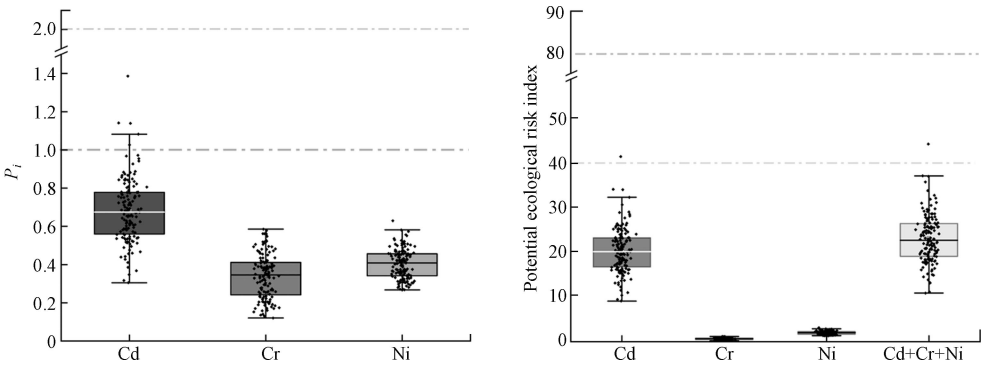


图 2 研究区域土壤重金属污染及生态风险评价
Fig.2 Ecological risk assessment of soil heavy metal pollution in the study area

2.4 白芍中典型重金属传统健康风险评估

为了评价白芍潜在的健康风险, 计算了 HQ、HI、CR 和 TCR 等指标, 白芍健康风险值展示在图 3. 从单一重金属的非致癌风险值比较, 3 种重金属的 HQ 值从大到小排序为: Ni>Cd>Cr, 并且 3 种重金属的 HQ 都没有超过 1.0. 由于暴露于 1 种以上的重金属污染物可能会造成累加效应, 因此, 本研究考虑了白芍中重金属的累积健康风险, 以评估多种重金属造成的总健康风险. 多种重金属的非致癌总风险 HI 仍未超过 1.0, 风险仍处在可接受水平, 3 种重金属对总风险 HI 值的贡献率分别为: 43.35%(Cd)、0.68%(Cr)、55.97%(Ni), 重金属 Cd 和 Ni 是风险的主要来源. 研究区 Cd、Cr、Ni 的 CR, TCR 均在

$1\times10^{-6}<CR<1\times10^{-4}$ 之间, 致癌风险处在可接受水平. 在计算总风险 HI 和 TCR 值时, 本研究假定通过饮用白芍摄入的金属总量为人体实际吸收的剂量, 因此可能高估了重金属的健康风险.

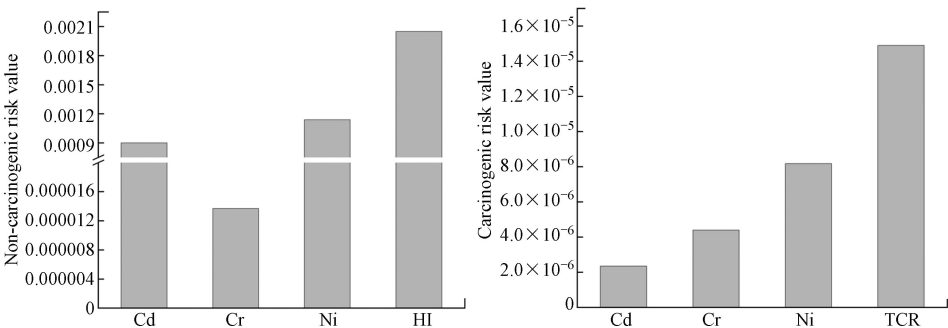


图3 Cd、Cr、Ni 的健康风险值
Fig.3 Health risk values of Cd, Cr, Ni

2.5 靶器官毒性剂量法进行修正的非致癌健康风险评价

目前, Cd 和 Cr 相应靶器官毒性数据相对完善, 相应的靶器官毒性效应终点数据均有被报道, 而 Ni 的靶器官毒性数据相对缺乏. 根据 ATSDR^[27] 发布的数据, 可知 Cd 和 Cr 共同作用于肾脏、神经、心脏、睾丸等器官. 用 TTD 法对 HQ 进行修正后的各靶器官非致癌风险如图 4 所示, 可见白芍中重金属对胃肠道的影响最大. 总的 Cd 的 $HI_{\text{肾脏+神经+心脏+睾丸}}$ 为 1.48×10^{-2} , Cr 的 $HI_{\text{胃肠道+神经+肾脏+心脏+睾丸}}$ 为 3.89×10^{-2} , 所有风险值均小于 1, 表明在风险可接受水平, 与传统的危害商值法结果一致. 但值得注意的是经过 TTD 修正过后的风险值明显大于未修正过的风险值, 尤其是对于 Cr 造成的非致癌风险明显提高, 这是因为传统的方法只考虑了重金属的最敏感靶器官的毒性效应, 忽略了在此剂量下其他靶器官也会产生的毒性效应.

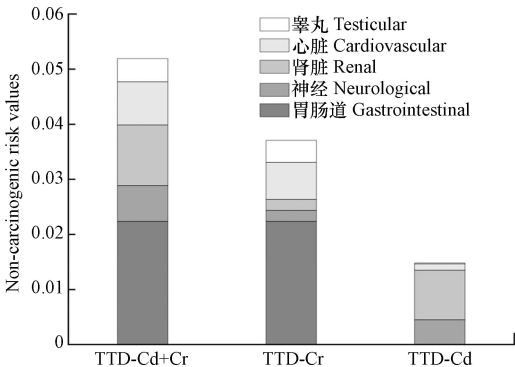


图4 经 TTD 修正后 Cd、Cr 对各靶器官的非致癌风险
Fig.4 Non-carcinogenic risk of Cd and Cr on target organs after TTD correction

2.6 不确定性分析

在进行风险评价过程中, 不确定性始终存在, 许多学者在进行风险评估时都意识到了参数不确定性对评估结果的影响, 蒙特卡洛随机参数模拟法是一种以概率和统计理论为指导的数值方法, 可以很好地表征结果的不确定性, 已逐步应用于重金属领域的人类健康风险评估^[41]. 传统的健康风险评估模型通常使用单点值(如均值)来计算 HQ 和 CR 值, 而不确定性概率风险评估可赋予重金属浓度(C)等各参数概率分布, 并利用蒙特卡洛模拟技术进行上万次迭代运算, 从而得到风险值的范围及其可能性, 这种方法能够更准确地评估健康风险. 通过对研究区白芍中重金属元素浓度数据进行拟合优度检验模拟, 均符合对数正态分布, 风险评估模型中的相关参数展示在表 3; 第 5 个百分位的值通常被理解为最低危险水平, 而第 95 个百分位的值则被认为是最坏情况下的风险水平, 通过 Monte Carlo 模拟得到非致癌风险的概率结果如图 5 所示, 直方图分别显示了在 5% 和 95% 置信水平下的非致癌风险值, 以及经过 10000 次随机模拟后的预测值. 输出拟合均符合对数正态分布, 概率风险评估 HQ(Cd)、HQ(Cr)、HQ(Ni)和 HI 的 95% 分位值分别为 1.30×10^{-3} 、 2.31×10^{-5} 、 1.59×10^{-3} 和 2.62×10^{-3} , HQ、HI 值均小于 1, 对

人体的非致癌健康风险不具有威胁;直方图 6 展示了蒙特卡洛模拟得到的致癌风险的概率结果,CR(Cd)、CR(Cr)和 CR(Ni)和 TCR 的 95% 分位值分别为 3.36×10^{-6} 、 7.75×10^{-6} 、 1.14×10^{-5} 和 1.91×10^{-5} ,均处于 1×10^{-6} — 1×10^{-4} 之间,致癌风险在可接受水平.

表 3 风险评估模型中的相关参数

Table 3 Relevant parameters in the risk assessment model

暴露参数 Exposure parameter	单位 Unit	参考值 Reference values	分布 Distribution
重金属浓度(C)	mg·kg ⁻¹	测试值	对数正态
日摄入量(IR)	mg·d ⁻¹	6—15 ^[9]	离散型均匀 ^[42]
暴露频率(EF)	d·a ⁻¹	30	点分布
暴露年限(ED)	a	30 ^[23]	点分布
体重(BW)	kg	59.9±10.6 ^[41]	正态
致癌风险的平均暴露时间(AT _c)	d	25550	点分布
非致癌风险的平均暴露时间(AT _{nc})	d	10950	点分布
安全剂量(RFD _{Cd})	mg·(kg·d) ⁻¹	0.001	点分布
安全剂量(RFD _{Cr})	mg·(kg·d) ⁻¹	1.5	点分布
安全剂量(RFD _{Ni})	mg·(kg·d) ⁻¹	0.02	点分布
致癌斜率因子(SF _{Cd})	—	6.1	点分布
致癌斜率因子(SF _{Cr})	—	0.5	点分布
致癌斜率因子(SF _{Ni})	—	0.84	点分布

注: —为无数据(non-dimensional).

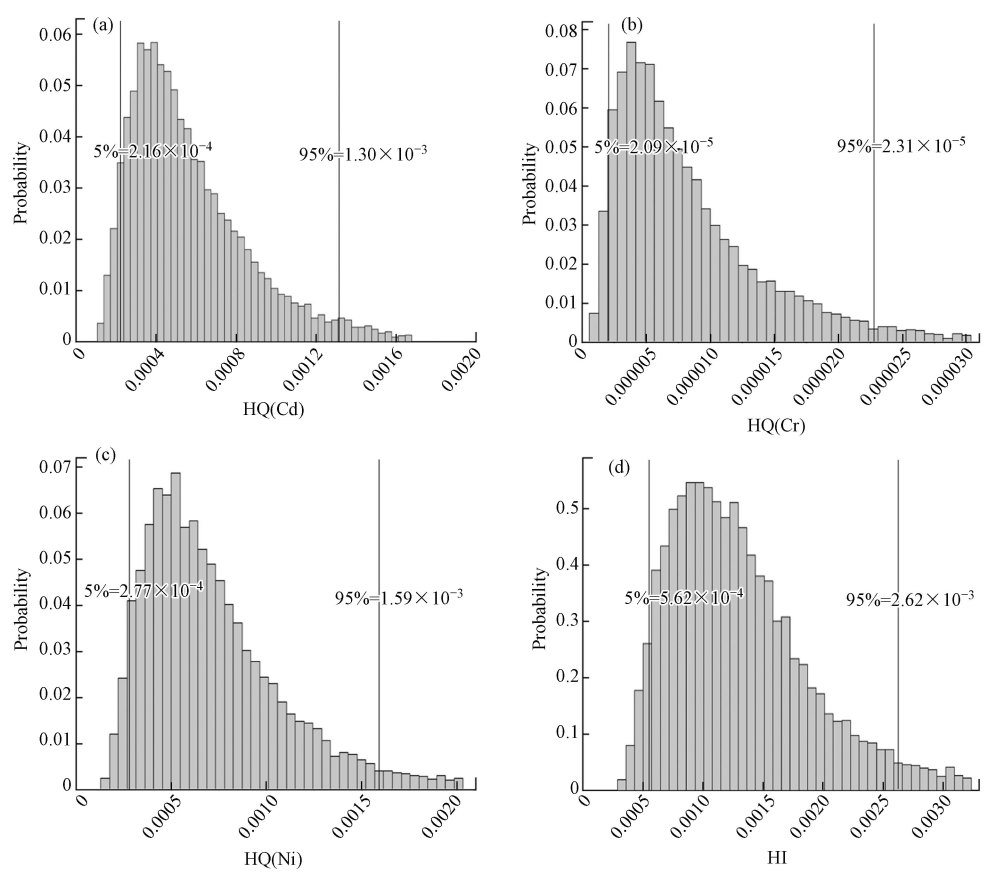


图 5 基于蒙特卡洛模拟的非致癌风险评估频率分布直方图

Fig.5 Frequency distribution histogram for non-carcinogenic risk assessment of Cd(a), Cr(b), Ni(c), and total(d) based on Monte Carlo simulation

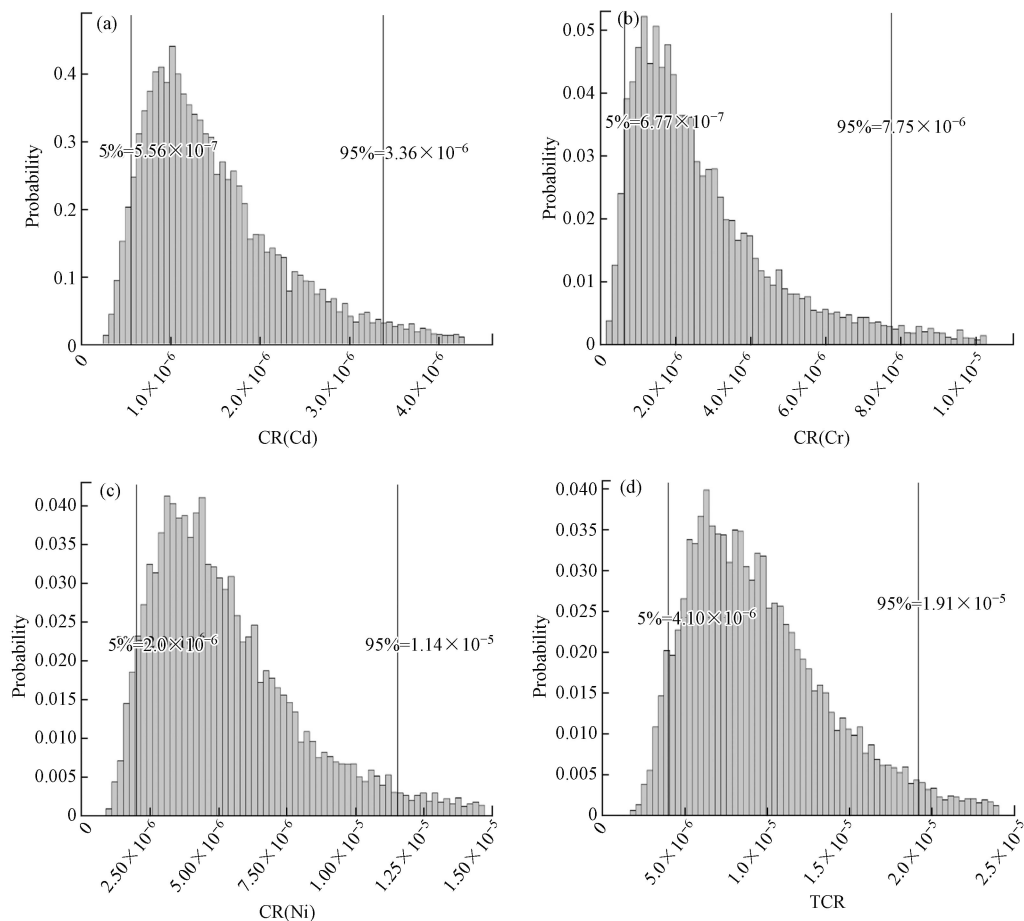


图 6 基于蒙特卡洛模拟的致癌风险评估频率分布直方图

Fig.6 Frequency distribution histogram for carcinogenic risk assessment of Cd(a), Cr(b), Ni(c), and total(d) based on Monte Carlo simulation

以上概率评估结果均表明研究区域种植的白芍中 Cd、Cr 和 Ni 含量几乎不会对人体造成非致癌性及致癌性健康风险,这与 2.4 节中确定性分析所得结论一致.不确定性分析为传统的确定性风险评估提供有价值的补充,以改善中药重金属健康风险评估的准确性和可信度;此外,不确定性分析还有助于识别需要进一步数据收集和研究的领域,以促成更健康、更安全的中药使用实践,为保护公众健康提供全面的科学分析.

3 结论(Conclusion)

- (1)研究区土壤典型重金属 Cd、Cr、Ni 的平均含量分别为 0.21、67.86、40.46 mg·kg⁻¹,范围分别为 0.09—0.42、24.07—117.13、26.74—62.96 mg·kg⁻¹,有 3.51% 的采样点 Cd 超标,Cr、Ni 均未超标,Cd 是最大的风险来源.所有采样点区域白芍中重金属 Cd、Cr、Ni 的均值分别为 0.04、0.93、1.03 mg·kg⁻¹,范围分别为 0.01—0.16、0.12—6.30、0.33—5.30 mg·kg⁻¹,污染水平均处于安全范围内.
- (2)白芍对不同重金属富集能力存在差异,对 Cd 为中等富集,Cr、Ni 均为微弱富集,与 Cr、Ni 相比,更容易富集 Cd.
- (3)单因子污染指数评价显示有 3.51% 的采样点轻微 Cd 污染,而 Cr、Ni 为无污染状态;单项潜在生态风险指数顺序为: Cd>Ni>Cr,Cr、Ni 均处于低风险等级,而 Cd 有 0.7% 处于中风险等级,均表明土壤中重金属 Cd 为主要污染来源.
- (4)研究区域白芍中典型重金属(Cd、Cr、Ni)的 HI、HQ、HI_{TTD}、CR、TCR 值均小于安全阈值即不存在明显的非致癌健康风险和致癌风险,且 Cd 和 Ni 是非致癌风险的主要来源;但利用 TTD 法修正后的非致癌健康风险评估结果高于传统的 HI 法,尤其是对于 Cr 造成的非致癌风险明显提高;利用蒙特卡洛进行不确定性分析,对非致癌健康风险和致癌风险的评估结果与确定性评估一致.

参考文献 (References)

- [1] YANG J L, CANG L, WANG X, et al. Field survey study on the difference in Cd accumulation capacity of rice and wheat in rice-wheat rotation area[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(4): 2082-2092.
- [2] 李晶. 土壤环境影响下的丹皮品质及其健康风险评价研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2019.
LI J. Study on quality of cortex moutan affected by soil environment and its risk assessment of heavy metals[D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2019 (in Chinese).
- [3] 环境保护部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014.
Ministry of Environmental Protection of China. National Soil Pollution Survey Bulletin [R]. 2014 (in Chinese).
- [4] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 449-459.
MA H H, PENG M, LIU F, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 449-459 (in Chinese).
- [5] NAGARAJAN S, KRISHNASWAMY S, BRINDHA P, et al. Scientific insights in the preparation and characterisation of a lead-based Naga Bhasma[J]. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, 76(1): 38-45.
- [6] ANNAN K, DICKSON R A, AMPONSAH I K, et al. The heavy metal contents of some selected medicinal plants sampled from different geographical locations[J]. *Pharmacognosy Research*, 2013, 5(2): 103-108.
- [7] 王成永. 安徽中药产业发展思路探讨[J]. 中医药临床杂志, 2005(1): 94-96.
WANG C Y. Discussion on the development of Anhui traditional Chinese medicine industry[J]. *Clinical Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2005(1): 94-96 (in Chinese).
- [8] 杨保良. 亳白芍人工种植经济效益研究[J]. 安徽科技学院学报, 2018, 32(5): 82-86.
YANG B L. Economic returns of artificial cultivation of bo *Paeonia lactiflora*[J]. *Journal of Anhui Science and Technology University*, 2018, 32(5): 82-86 (in Chinese).
- [9] 国家药典委员会. 中国药典(2020年版)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2020 edition) [M]. Beijing: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2020 (in Chinese).
- [10] 燕傲蕾, 葛永斌, 蒲顺昌. 亳州药材主产区土壤重金属污染评价[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版), 2015, 32(1): 40-44.
YAN A L, GE Y B, PU S C. Evaluation of heavy metal pollution on the Soil in major herbal medicine producing regions of Bozhou[J]. *Journal of Fuyang Teachers College (Natural Science)*, 2015, 32(1): 40-44 (in Chinese).
- [11] 张喻娟, 韩丽, 杨明, 等. 同基原赤芍、白芍重金属检测异同的探究[J]. 中药与临床, 2015, 6(1): 13-15,3.
ZHANG Y J, HAN L, YANG M, et al. Study on the difference and similarity of heavy metals detection between Chishao and Baishao of the same origin[J]. *Pharmacy and Clinics of Chinese Materia Medica*, 2015, 6(1): 13-15,3 (in Chinese).
- [12] 赵蓉. 我国 8 种中药材重金属污染的系统评价[D]. 北京: 北京中医药大学, 2016.
ZHAO R. Systematic review of heavy metal pollution of 8 Chinese herbal medicines in China[D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2016 (in Chinese).
- [13] 钟源, 赵蓉, 李前慧, 等. 基于污染指数法的 8 种中药材重金属污染情况文献研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2018, 25(5): 101-104.
ZHONG Y, ZHAO R, LI Q H, et al. Literature research in contamination index method to evaluate heavy metal contamination in eight kinds of Chinese materia Medica[J]. *Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine*, 2018, 25(5): 101-104 (in Chinese).
- [14] 宋效东, 郭卢, 赵安, 等. 皖北亳州烟区土壤肥力定量评价[J]. 土壤通报, 2016, 47(1): 8-14.
SONG X D, GUO L, ZHAO A, et al. Evaluation of soil fertility of tobacco fields in Bozhou of North Anhui Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(1): 8-14 (in Chinese).
- [15] 周皎, 何欣芮, 李瑜, 等. 基于土壤重金属特征的绿色食品产地环境评价: 以重庆(江津)现代农业园区为例[J]. 中国环境科学, 2020, 40(7): 3070-3078.
ZHOU J, HE X R, LI Y, et al. Evaluation of soil environmental quality in green food production based on spatial distribution of heavy metals—a case study of modern agricultural park in Iiangjin district, Chongqing[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(7): 3070-3078 (in Chinese).
- [16] 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1054-1063.
WU J N, LONG J, LIU L F, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of a lead-zinc mining area[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1054-1063 (in Chinese).
- [17] 张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 等. 浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险[J]. 环境科学, 2023, 44(7): 4151-4161.
ZHANG S M, LIU C L, YANG G L, et al. Ecological risk and health risk of heavy metal pollution in vegetable production system of Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(7): 4151-4161 (in Chinese).

- [18] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018(in Chinese).
- [19] 王帅, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 九龙江河口表层沉积物中重金属污染评价及来源 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(10): 1110-1118.
- WANG S, HU G R, YU R L, et al. Pollution assessment and source analysis of heavy metals in surface sediments from Jiulong River Estuary[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(10): 1110-1118 (in Chinese).
- [20] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. [Water Research](#), 1980, 14(8): 975-1001.
- [21] FALANDYSZ J, DREWNOWSKA M. Macro and trace elements in Common Chanterelle (*Cantharellus cibarius*) mushroom from the European background areas in Poland: Composition, accumulation, dietary exposure and data review for species[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2015, 50(5): 374-387.
- [22] 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 (in Chinese).
- [23] 薛璇. 典型芍药科药材中物质成分、赋存特征及其环境健康研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
- XUE X. Research of typical Paeoniaceae medicinal material composition, occurrence characteristics and environmental health[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022 (in Chinese).
- [24] U. S. Environment Protection Agency. Edition of the drinking water standards and health advisories. EPA 882-R-06-013 [S]. Washington DC: Office of Water U. S. Environmental Protection Agency, USA, 2006.
- [25] U. S. EPA. Risk assessment guidance for superfund: volume III-Part A, process for conducting probabilistic risk assessment [R]. Washington, 2001.
- [26] WILBUR S B, HANSEN H, POHL H, et al. Using the ATSDR guidance manual for the assessment of joint toxic action of chemical mixtures[J]. [Environmental Toxicology and Pharmacology](#), 2004, 18(3): 223-230.
- [27] ATSDR. Guidance manual for the assessment of joint toxic action of chemical mixtures [EB/OL]. [2018-10-12].
- [28] 刘丽君, 韩静磊, 钱益斌, 等. 利用靶器官毒性剂量法 (TTD) 和证据权重分析法 (WOE) 评估固化飞灰中重金属非致癌健康风险 [J]. 环境化学, 2019, 38(5): 1014-1020.
- LIU L J, HAN J L, QIAN Y B, et al. Assessment of heavy metal non-carcinogenic health risk in solidified fly ash using TTD and WOE methods[J]. [Environmental Chemistry](#), 2019, 38(5): 1014-1020 (in Chinese).
- [29] 冯茜丹, 刘志磊, 陈启宇, 等. PM₁₀ 中重金属的健康风险评估及修正方法比较 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(10): 4880-4888.
- FENG X D, LIU Z L, CHEN Q Y, et al. Comparison of health risk assessment and correction methods of heavy metals in PM₁₀[J]. China Environmental Science, 2022, 42(10): 4880-4888 (in Chinese).
- [30] 李伟, 布多, 孙晶, 等. 拉萨巴嘎雪湿地土壤重金属分布及生态风险评价 [J]. 环境化学, 2021, 40(1): 195-203.
- LI W, BU D, SUN J, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metal elements in the surface sediments of Bagaxue wetlands in Lhasa[J]. [Environmental Chemistry](#), 2021, 40(1): 195-203 (in Chinese).
- [31] 张旭. 沈阳市典型设施菜地土壤重金属污染源解析与风险评价 [D]. 沈阳: 沈阳大学, 2022.
- ZHANG X. Pollution source analysis and risk assessment of heavy metals in soil of typical greenhouse vegetable fields in Shenyang[D]. Shenyang: Shenyang University, 2022 (in Chinese).
- [32] 尤本胜, 杨黎明, 蔡健霞, 等. 衡水湖西湖区土壤重金属污染特征及退田还湖的生态风险初探 [J]. 土壤, 2023, 55(4): 838-847.
- YOU B S, YANG L M, CAI J X, et al. Pollution characteristics of heavy metals in soils and ecological risk with returning farmland to lake in West Lake Area of Hengshui Lake[J]. Soils, 2023, 55(4): 838-847 (in Chinese).
- [33] WANG C C, ZHANG Q C, YAN C G, et al. Heavy metal(loid)s in agriculture soils, rice, and wheat across China: Status assessment and spatiotemporal analysis[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 882: 163361.
- [34] 李沛忆, 徐传雨, 李献辉, 等. 主要出口中药材重金属含量检测分析 [J]. 浙江农业科学, 2016, 57(4): 490-492.
- LI P Y, XU C Y, LI X H, et al. Detection and analysis of heavy metal content in main Chinese herbal medicines for export[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2016, 57(4): 490-492 (in Chinese).
- [35] 郭兰萍, 周利, 王升, 等. 《中医药-中药材重金属限量中药材重金属限量》ISO 国际标准下中药材重金属污染现状与分析 [J]. 科技导报, 2017, 35(11): 91-98.
- GUO L P, ZHOU L, WANG S, et al. Statistic analysis of heavy metal residues in Chinese crude drugs with the international standards of Chinese Medicine-Chinese Herbal Medicine Heavy Metal Limit[J]. Science & Technology Review, 2017, 35(11): 91-98 (in Chinese).

- [36] 褚卓栋, 刘文菊, 肖亚兵, 等. 中草药种植区土壤及草药中重金属含量状况及评价 [J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1600-1607.
CHU Z D, LIU W J, XIAO Y B, et al. Survey and assessment of heavy metals in soils and herbal medicines from Chinese herbal medicine cultivated regions[J]. Environmental Science, 2010, 31(6): 1600-1607 (in Chinese).
- [37] LIU X J, ZHAO Q L, SUN G X, et al. Arsenic speciation in Chinese Herbal Medicines and human health implication for inorganic arsenic[J]. Environmental Pollution, 2013, 172: 149-154.
- [38] 彭敏. 西南典型地质高背景区土壤-作物系统重金属迁移富集特征与控制因素 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2020.
PENG M. Heavy metals in soil-crop system from typical high geological background areas, southwest China: Transfer characteristics and controlling factors[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020 (in Chinese).
- [39] 黄文丽. 黄连中重金属 Cr 和 Cd 的积累研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
HUANG W L. Accumulation of chromium and cadmium in *Coptis chinensis* franch. [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2018 (in Chinese).
- [40] 朱海兰, 侯俊杰, 汪波, 等. 黄连中重金属和有害元素残留初步风险分析及富集特性的研究 [J]. 药物分析杂志, 2021, 41(4): 705-713.
ZHU H L, HOU J J, WANG B, et al. Study on preliminary risk assessment and denrichment characteristics of heavy metal and harmful elements pollution in *Coptidis Rhizoma*[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(4): 705-713 (in Chinese).
- [41] 李飞, 王晓钰, 李雪. 土壤重金属的健康风险评价及其参数不确定性的量化研究 [J]. 湖南大学学报 (自然科学版), 2015, 42(6): 119-126.
LI F, WANG X Y, LI X. Health risk assessment for heavy metals in soils and quantitative study of parameter uncertainty[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2015, 42(6): 119-126 (in Chinese).
- [42] 左甜甜, 刘佳琳, 李依玲, 等. 中草药重金属及有害元素健康风险评估新视角——概率风险评估, 以车前草为例 [J]. 药学报, 2022, 57(11): 3365-3370.
ZUO T T, LIU J L, LI Y L, et al. A novel perspective of health risk assessment of heavy metals in Chinese herbal medicine—Probabilistic risk assessment, taking *Plantago asiatica* L. as an example[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2022, 57(11): 3365-3370 (in Chinese).