

基于稻米摄入风险的稻田土壤镉临界值 研究:个案研究*

李志博^{1,2,3} 骆永明^{1,2,3†} 宋 静^{1,2} 吴龙华^{1,2} 赵其国^{1,2}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心,南京 210008)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所),南京 210008)

(3 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要 研究了浙江富阳某乡土壤 Cd 的污染,以及水稻对土壤 Cd 的吸收,并应用基于稻米摄入风险的方法推导了土壤 Cd 的临界值。结果表明,研究区土壤与稻米 Cd 污染严重。结合土壤总 Cd 和土壤 pH 应用多元回归分析建立了稻米 Cd 含量的预测模型。应用预测模型计算表明,pH 分别为 5、6、7、8 时土壤 Cd 的临界值分别为 0.42 mg kg^{-1} 、 0.79 mg kg^{-1} 、 1.49 mg kg^{-1} 和 2.81 mg kg^{-1} 。土壤性质差异使得 Cd 的临界值具有较大的空间变异。在研究区,有 73% 地区总 Cd 含量超过了所对应的临界值,因此需要实施合理的风险管理措施。土壤 Cd 的临界值推导过程中不确定性来源主要为风险评估模型以及水稻 Cd 的预测模型,土壤 pH 是最敏感的参数。

关键词 健康风险评估;Cd 污染;临界值;土壤环境质量标准

中图分类号 S651 文献标识码 A

重金属冶炼、污泥农用、化肥施用等各种人类活动使得大量有毒重金属(如 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg)进入土壤环境中^[1]。重金属进入土壤后,会经水、气、作物等传输途径引起人体暴露,带来健康风险^[2]。镉是一种具有极强生理毒性的重金属元素,其潜在健康危害被人们广泛关注^[3,4]。与其他重金属不同,Cd 在土壤中具有较高的植物有效性,并且土壤 Cd 的浓度在达到毒害植物之前就可以使植物可食部分 Cd 含量超过食用标准而危害人类健康^[5]。研究表明,稻米极易吸收土壤中的 Cd,食用大米成为许多地区和国家居民 Cd 暴露的最主要途径^[6~8]。相比于其他土地利用类型,稻田的 Cd 污染更容易引起 Cd 的健康风险^[9,10],因此稻田 Cd 污染尤其需要关注。稻田土壤 Cd 的临界值是一项重要研究内容,它可以为土壤环境质量标准提供依据,为实施风险管理提供支持。基于风险的临界值可以应用于风险筛选,其基本思想是若土壤 Cd 含量超过临界值时,就会给人体带来潜在健康危害,需要进一步调查、监测和进行详细风险评估。荷兰、美国以及英国等国家均已应用风险

评估方法开展土壤临界值与环境质量标准研究^[11~15]。Meirvenne 等^[16]研究了 Cd 污染土壤超过其临界值概率,Brus 等^[17]提出用回归分析方法预测作物 Cd 的含量,并应用于土壤 Cd 的临界值推导。何宗兰、郑春荣等^[18,19]也研究了土壤 Cd 的临界值水平。但基于风险评估的土壤重金属临界值研究在我国还非常欠缺。

浙江富阳某乡有许多小型冶炼厂,由于常年排放富含 Cd 的废气废水,使得稻田土壤受到不同程度的 Cd 污染。本文通过采样分析,应用多元回归方法建立了稻米 Cd 的预测方程,并结合健康风险评估方法推导了稻田土壤 Cd 的临界值,为土壤重金属的临界值研究提供了参考实例,同时也为当地污染土壤风险管理提供了依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与测定

1.1.1 样品采集 土壤和水稻样品均采自浙江富阳某乡。2001 年、2004 年和 2005 年,采集相对应

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)、中荷战略科学联盟项目(2004CB720403)资助

† 通讯作者,E-mail:ymluo@issas.ac.cn

作者简介:李志博(1978~),山东淄博人,博士,主要从事场地污染调查、风险评估和修复研究

收稿日期:2006-12-15;收到修改稿日期:2007-06-08

的土壤、水稻样品共 78 对。根据污染源冶炼厂距离不同确定采样点以确保不同污染程度的样品。另外于 2003 年以 250 m × 250 m 的网格在整个乡内采集土壤样品 170 个。三次采样均采用多点混匀法采集,每个采样田块取至少五点,采集耕作层(0~15 cm)土壤,将土样混合均匀,四分法取 1kg 混合土样。样品带回实验室,土样风干后拣去植物残体与石头颗粒,磨细过 2 mm 尼龙筛,装瓶备用。另取部分土样,用玛瑙球磨机研磨过 100 目尼龙筛,装瓶备用。稻谷自然风干,脱壳后蒸馏水洗净晾干后粉碎备用。

1.1.2 土壤基本性质与重金属测定 土壤 pH 采用 1:2.5(W/V)土水比提取,酸度计(LP115)测定;土

$$\log(C_{\text{rice}}) = A_0 + A_1 \times \text{pH} + A_2 \times \log(\text{OM}) + A_3 \times \log(\text{clay}) + A_4 \times \log(\text{Fe}_{\text{ox}}) + A_5 \times \log(\text{Mn}_{\text{ox}}) + B \times \log(C_{\text{soil}}) \quad (1)$$

式中, $A_0 \sim A_5$ 与 B 均为系数, C_{rice} 与 C_{soil} 分别表示稻米与土壤中 Cd 的浓度(mg kg^{-1} ,干重),pH 为土壤 pH,OM 为土壤有机质(g kg^{-1}),clay 为土壤黏粒(%), Fe_{ox} 表示草酸铵提取的铁氧化物(g kg^{-1}), Mn_{ox} 表示草酸铵提取的锰氧化物(mg kg^{-1}),应用多元回归分析可得到模型中各系数的实际值。

$$\text{HQ} = (\text{EF} \times \text{ED} \times \text{IFR} \times C_{\text{rice}}) / (\text{BW} \times \text{AT} \times 365 \times \text{RfD}) \quad (2)$$

式中,HQ 为风险商,EF 为暴露频率(d),ED 为暴露持续时间(a),IFR 为稻米摄入率(kg d^{-1}), C_{rice} 为稻米中 Cd 的浓度(mg kg^{-1}),BW 为体重(kg),AT 为平均寿命(a),RfD 为 Cd 的参考剂量($\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$)。

$$(\text{EF} \times \text{ED} \times \text{IFR} \times C_{\text{rice}}) / (\text{BW} \times \text{AT} \times 365 \times \text{RfD}) = 1 \quad (3)$$

对上式取对数后为:

$$\log(\text{BW} \times \text{AT} \times 365 \times \text{RfD}) - \log(\text{EF} \times \text{ED} \times \text{IFR}) = \log(C_{\text{rice}}) \quad (4)$$

联合式(1)和式(3)得:

$$\log(\text{BW} \times \text{AT} \times 365 \times \text{RfD}) - \log(\text{EF} \times \text{ED} \times \text{IFR}) = A_0 + A_1 \times \text{pH} + A_2 \times \log(\text{OM}) + A_3 \times \log(\text{clay}) + A_4 \times \log(\text{Fe}_{\text{ox}}) + A_5 \times \log(\text{Mn}_{\text{ox}}) + B \times \log(C_{\text{soil}}) \quad (5)$$

整理可得:

$$\log(C_{\text{soil}}) = \{\log(\text{BW} \times \text{AT} \times \text{RfD}) - \log(\text{EF} \times \text{ED} \times \text{IFR}) - A_1 \times \text{pH} - A_2 \times \log(\text{OM}) - A_3 \times \log(\text{clay}) - A_4 \times \log(\text{Fe}_{\text{ox}}) - A_5 \times \log(\text{Mn}_{\text{ox}}) - A_0\} / B \quad (6)$$

最终得到 C_{soil} 即为土壤 Cd 的临界值。

1.3 参数识别

健康风险评估中所用的参数分别来自于采样分析与相关文献资料中。其中,土壤性质来自与采样

壤有机质采用重铬酸钾-外加加热法测定;土壤去有机质与碳酸钙后,激光粒度仪测定黏粒含量(LS-230,测定结果为体积百分比);酸性草酸铵提取的 Fe 氧化物和 Mn 氧化物采用原子吸收火焰法测定(Varian 220 FS)^[20]。取过 100 目土样采用王水消煮,稻米粉碎后硝酸~高氯酸消煮,所有消煮样品均用原子吸收火焰法测定 Cd(Varian 220 FS),低于检出限的样品采用原子吸收石墨炉法测定(Varian 220 Z),分析过程中设置空白、重复与标准物质。

1.2 临界值的推导方法

1.2.1 稻米中 Cd 的浓度 稻米中 Cd 的浓度受土壤 Cd 的含量与土壤性质所影响,因此给出稻米 Cd 浓度的经验模型:

1.2.2 风险评估方法 风险评估采用美国环境保护署(USEPA)的商值计算方法^[21]。评估过程中假设如下:(1)摄入剂量为吸收剂量;(2)烹饪过程中对稻米 Cd 的含量没有影响;(3)稻米 Cd 摄入效应为非致癌效应^[3,21];(4)居民日常食用稻米均为本地生产。因此,风险商为暴露剂量与参考剂量比值:

1.2.3 Cd 的临界值计算 当 HQ 超过 1 时,暴露剂量超过参考剂量会给人类带来健康危害。因此假定 HQ 为 1 时,对应的土壤 Cd 浓度就为土壤 Cd 的临界值,其推导过程如下:

分析,稻米摄入量由中国卫生部资料得到⁽¹⁾,暴露频率、暴露持续时间、体重以及寿命等参数取自相关文献^{[22](2)}。尽管这些资料来自于国内外相关文献,但是这些行为模式和生理因子变异相对较小,因此对

(1) 中国卫生部. 2005 年中国卫生统计提要. 2005

(2) 中国卫生部. 中国卫生统计年鉴. 2004

结果影响不大。

1.4 分析与计算

在本研究中,统计分析、多元回归分析和临界值计算均应用 SPSS 11.0。多元回归分析时,各变量达到显著性水平时则进入回归模型中($p < 0.05$),反之则不进入。应用地理信息系统软件 ArcInfo 8.1 进行空间分析。另外,需要说明的是 78 对土壤稻米样品分析数据仅用于建立稻米 Cd 的吸收方程。

2 结果与讨论

2.1 土壤性质与土壤 Cd 含量

按照中国土壤系统分类标准,研究区土壤类型主要为普通筒育水耕人为土(Typic Hapli-Stagnic Anthrosols)。研究区土壤性质具有较大变异(表 1),土壤 pH 在 4.1~8.3 之间,绝大多数土壤成中性或弱碱性,部分土壤酸性较强,土壤 pH 受研究区内冶炼过程中碱性降尘排放和水稻生长期间石灰施用影响。土壤有机质含量较高,质地以壤土为主,其中土壤黏粒含量($< 2 \mu\text{m}$)的体积百分比在 8.9%~33.5%之间;铁锰氧化物均值分别为 2.65 g kg^{-1} 、 193.1 mg kg^{-1} 。

表 1 土壤性质和土壤 Cd 含量

Table 1 Soil properties and Cd content

	样品数	范围	平均值	中值	标准差
	Sample number	Range	Mean	Median	S. D.
pH	170	4.1~8.3		6.23	
有机质 (g kg^{-1})	170	5.7~56.0	32.5	32.3	11.5
黏粒 Clay (%)	170	8.9~33.5	18.1	18.1	3.3
Fe_{ox} (g kg^{-1})	170	0.44~8.32	2.65	2.49	1.14
Mn_{ox} (mg kg^{-1})	170	11.6~923.3	193.1	170.4	146.4
Cd (mg kg^{-1})	170	0.08~23.7	2.13	0.73	3.46

我国土壤环境质量标准中自然土壤 Cd 含量为 0.2 mg kg^{-1} ,在非石灰性与石灰性土壤中 Cd 的农田土壤环境质量标准分别为 0.3 mg kg^{-1} 、 0.6 mg kg^{-1} [23]。研究区土壤总 Cd 浓度平均值为 2.13 mg kg^{-1} ,远超过我国自然土壤 Cd 含量与农田土壤标准。由图 1 可以看出,仅有少部分样品 Cd 含量低于 0.2 mg kg^{-1} ,绝大部分样品高于自然土壤含量,含量在 $0.2 \sim 0.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间的样品数占了 36%,56% 的土壤样品 Cd 含量超过 0.6 mg kg^{-1} ,表明研究区大部分土壤 Cd 的含量已经超过了农田土壤环境质量标准,特别是部分地区土壤 Cd 的含量已超

过标准 10 多倍。土壤 Cd 极易通过食物链传递引起健康风险,因此需要采取合理的措施实施管理。

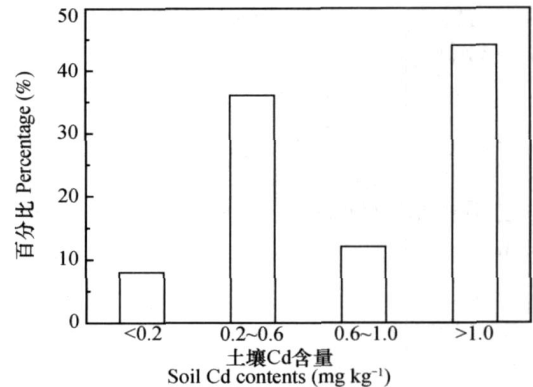


图 1 土壤 Cd 含量的频数分布

Fig. 1 Frequency distribution of soil Cd contents

2.2 稻米中 Cd 的含量与预测方程

研究区稻米中 Cd 的平均含量为 $0.47 \pm 0.55 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0.03 \sim 2.92 \text{ mg kg}^{-1}$),超过了我国 0.2 mg kg^{-1} 的卫生标准 [24],其中 78 个稻米样品中有 55% 的样品超过卫生标准。应用逐步回归分析方法对式(1)各系数进行拟合得到如下方程:

$$\log(C_{\text{rice}}) = 1.21 + 1.17 \times \log(C_{\text{soil}}) - 0.32 \times \text{pH} \quad (R_{\text{adj}}^2 = 0.55, \text{SE} = 0.34) \quad (7)$$

拟合模型的方差解释量为 55%,图 2 是对稻米中 Cd 含量的预测效果。可以看出仅仅应用土壤总 Cd 与土壤 pH 就可以较好地预测稻米对土壤 Cd 的吸收,而其他土壤性质则未能进入方程。这也表明了 pH 是控制植物吸收土壤 Cd 的最重要的土壤性质。一般来说,植物吸收土壤中的 Cd 主要是可溶态部分,而土壤 pH 是影响 Cd 在土壤固相—液相分配的最重要因素 [15]。土壤 pH 升高会增加土壤吸附表面

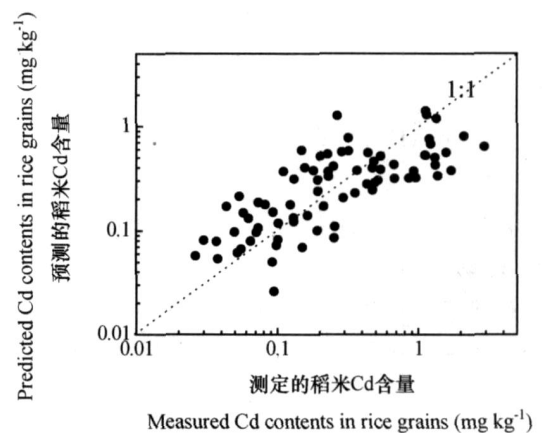


图 2 稻米 Cd 含量实测与预测对比

Fig. 2 Measured data and predicted data of Cd content in rice grains

对 Cd 的吸附,从而减少土壤溶液中 Cd 的含量^[25]。将所得模型与式(6)联合起来就可以计算土壤 Cd 的临界值。

2.3 土壤 Cd 临界值

应用所得稻米 Cd 吸收模型计算了不同 pH 下的土壤 Cd 临界值(表 2)。为了比较,还同时应用稻米卫生标准计算了土壤 Cd 的临界值。应用稻米摄入风险的方法计算的临界值要低于应用卫生标准计算的临界值。基于稻米摄入风险计算的临界值范围为 0.24 ~ 3.42 mg kg⁻¹,均值为 1.23 mg kg⁻¹,由累积概率分布得到第 25、50、75 百分位上的临界值分别为 0.49 mg kg⁻¹、0.89 mg kg⁻¹、2.03 mg kg⁻¹(图 3)。本研究所确定的临界值类似于美国环境保护署的土壤筛选值^[13],具有简单风险评估与风险筛选的功能。当稻田土壤 Cd 的含量低于所对应的临界值时,可基本确保当地居民不会因食用稻米导致健康危害。当土壤 Cd 含量超过所对应的临界值时,需要进一步实施监测、调查并进行详细风险评估确定土壤 Cd 污染的风险水平,并根据评估结果实施风险管理。

表 2 不同 pH 的土壤 Cd 临界值

Table 2 Critical values for Cd in soil in different pH

pH	土壤 Cd 的临界值 Critical value of Cd in soil (mg kg ⁻¹)	
	基于卫生标准	基于稻米摄入风险
	Based on sanitary standard	Based on risk of rice consumption
5	0.55	0.42
6	1.03	0.79
7	1.95	1.49
8	3.68	2.81

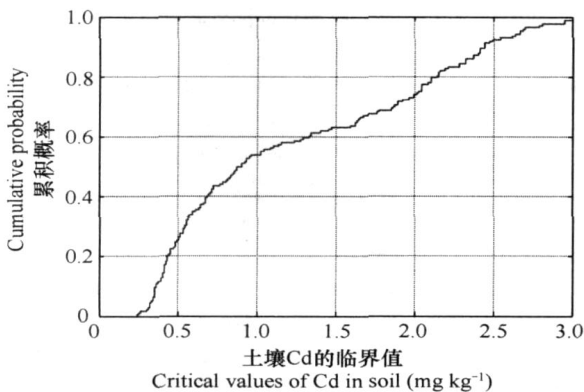


图 3 土壤 Cd 临界值的累积概率分布

Fig. 3 Cumulative probability distribution of critical values for Cd in soil

与我国当前农田土壤 Cd 的标准相比,本研究所得临界值要高于土壤标准。一个原因是我国土壤环境质量标准制定并非完全基于风险评估方法^[23]。另外一个原因是,本研究仅考虑了稻米摄入这一条主要暴露途径,而蔬菜摄入、饮用水摄入、土壤口腔摄入等途径均会导致人体 Cd 的暴露。一般而言,以大米为主食的地区稻米摄入对 Cd 暴露的贡献最大,其贡献在一般地区约占 20% ~ 50%^[8]。对于严重的 Cd 污染地区,稻米摄入的贡献还会显著提高。在本研究区,居民所食用的稻米主要为本地生产,而蔬菜等副食并非主要来自当地,因此稻米摄入对人体 Cd 暴露的贡献占主导地位,远远超过饮水摄入、土壤口腔摄入、呼吸摄入等途径。考虑到保护当地居民人体健康,可以保守地认为研究区居民稻米摄入对 Cd 的贡献在 70%,应用这一贡献率可以得到比较保守的临界值。

本研究中的土壤 Cd 临界值是在得到土壤 - 水稻系统中 Cd 的传输模型后,基于风险评估推导出来的,还是一个初步尝试。当前的稻米吸收模型和临界值还不适合推广到一个更大的区域或者是其他地区。但是,本研究提供了应用基于风险评估的方法建立土壤污染物临界值的具体实例,为我国修订土壤环境质量标准提供了参考依据,所应用的方法学也可以应用到其他地区或其他污染物。有研究表明,稻田 Cd 污染使得水稻容易富集土壤中的 Cd,而不容易吸收 Zn、Fe、Ca,当人体缺 Zn、Fe、Ca 时可以增加肠道对 Cd 的吸收和滞留^[8, 9, 26~28]。因此稻田 Cd 污染需要特别关注,同时也要求在确定土壤 Cd 的临界值时要非常谨慎。在当前研究中,仅考虑了稻米摄入这一条主要暴露途径,未考虑居民营养状况、稻米中 Cd 的生物有效性等因素。因此,在今后的研究中需要将这些因素综合考虑以确定合理的土壤 Cd 临界值。同时,在未来研究中也需更多的资料建立一个更加泛化的能应用到较大区域的传输模型。

2.4 土壤 Cd 临界值的空间变异

分析土壤 Cd 临界值的空间变异可以为当地的环境风险管理决策支持提供服务,为污染场地风险等级筛选与制定土壤污染修复目标奠定基础。空间分析表明,研究区土壤 Cd 的临界值水平存在较大空间变异(图 4),这主要受土壤 pH 影响,当土壤具有较高 pH 水平时,土壤 Cd 的植物有效性降低,不利于水稻对 Cd 的吸收,因此临界值水平相对较高。相反情况下,土壤 Cd 的临界值较低。比较土壤 Cd 的临界值与实际的土壤 Cd 含量,有 73% 的地区土

壤 Cd 含量超过了基于稻米摄入风险的临界值,表明土壤 Cd 污染可能会经水稻吸收而给当地居民带来健康风险。

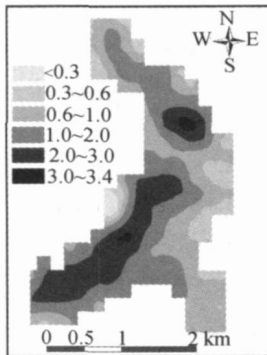


图4 土壤 Cd 的临界值的空间变异

Fig. 4 Spatial variation of critical value for Cd in soil (mg kg^{-1})

2.5 不确定性分析

土壤 Cd 的临界值推导过程中的不确定性来源主要为模型误差引起的不确定性与参数不确定性。本文所采用的健康风险评估模型与水稻吸收模型所引起的不确定性最为主要。受 Cd 的毒性资料限制,健康风险评估模型存在一定的不确定性,建立更准确的剂量-效应关系是减少不确定性的主要途径。另外,本文所用的水稻吸收模型是基于田间数据所得来的,还不能完全准确预测水稻对土壤 Cd 的吸收,也带来了不确定性,需要在未来研究中建立更准确的稻米 Cd 的预测模型。参数不确定性主要是在样品的采集分析以及资料收集过程中误差所致,居民的行为模式和生理因子变异相对较小,因此对结果影响不大,而土壤 pH 的变异会引起土壤 Cd 临界值的较大变异,是最重要的敏感性参数,假如土壤 pH 存在较大误差就会给结果带来较大的不确定性。

3 结论

由于冶炼活动,浙江富阳某乡土壤和稻米均受到了严重的 Cd 污染。土壤 Cd 的含量范围为 $0.08 \sim 23.71 \text{ mg kg}^{-1}$,有 56% 的样品超过 0.6 mg kg^{-1} 的土壤环境质量标准。稻米 Cd 的含量范围为 $0.03 \sim 2.92 \text{ mg kg}^{-1}$,55% 的样品超过了我国 0.2 mg kg^{-1} 的稻米卫生标准。多元回归分析表明,应用土壤总 Cd 和土壤 pH 可以预测稻米对土壤 Cd 的吸收。结合稻米 Cd 的预测模型,应用基于稻米摄入风险的方法计算了不同 pH 水平的土壤 Cd 临界值。在土壤 pH 为 5、6、7、8 时的土壤 Cd 临界值分别为

0.42 mg kg^{-1} 、 0.79 mg kg^{-1} 、 1.49 mg kg^{-1} 和 2.81 mg kg^{-1} ,土壤 pH 升高使得临界值显著提高。由于土壤 pH 的变异使得土壤中 Cd 临界值具有较大空间变异。在研究区,有 73% 的地区土壤中 Cd 含量超过其对应的临界值。本研究中临界值推导的不确定性主要来自于风险评估模型及水稻吸收模型,而土壤 pH 是最重要的参数。

参考文献

- [1] 陈晶中,陈杰,谢学敏,等. 土壤污染及其环境效应. 土壤, 2003, 35(4): 298~303. Chen J Z, Chen J, Xie X J, *et al.* Soil pollution and its environmental impact (In Chinese). Soils, 2003, 35(4): 298~303
- [2] Hao X Z, Zhou D M, Si Y B. Revegetation of copper mine tailings with ryegrass and willow. Pedosphere, 2004, 14(3): 283~288
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta, 1999
- [4] Palus J, Rydzynski K, Dziubaltowska E, *et al.* Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium. Mutation Research, 2003, 40: 19~28
- [5] McLaughlin M J, Parker D R, Clarke J M. Metals and micronutrients-Food safety issues. Field Crops Research, 1999, 60: 143~163
- [6] Kim J Y, Kim K W, Lee J U, *et al.* Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. Environmental Geochemistry and Health, 2002, 24: 215~227
- [7] Kobayashi E, Okubo Y, Suwazono Y, *et al.* Association between total cadmium intake calculated from the cadmium concentration in household rice and mortality among inhabitants of the cadmium-polluted Jinzu River basin of Japan. Toxicology Letters, 2002, 129: 85~91
- [8] Tsukahara T, Ezaki T, Moriguchi J, *et al.* Rice as the most influential source of cadmium intake among general Japanese population. The Science of the Total Environment, 2003, 305: 41~51
- [9] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, *et al.* An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks. BioMetals, 2004, 17: 549~553
- [10] Sarasua S M, McGeehin M A, Stallings F L, *et al.* Biologic Indicators of Exposure to Cadmium and Lead. Final Report. Palmerton, PA. Part II. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US DHHS, Atlanta, GA. 1995
- [11] 王国庆,骆永明,宋静,等. 土壤环境质量指导值与标准研究 I. 国际动态及中国的修订考虑. 土壤学报, 2005, 42(4): 666~673. Wang G Q, Luo Y M, Song J, *et al.* Study on soil environmental quality guidelines and standard I. International trend and suggestions for amendment in China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(4): 666~673
- [12] van den B R. Human Exposure to Soil Contamination: A Qualitative and Quantitative Analysis towards Proposals for Human Toxicological Intervention Values. RIVM Rapport 711701023, 1995
- [13] U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). Soil Screening

- Guidance: User's Guide. EPA / 540/ R-96/ 018, Washington, 1996
- [14] Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency (DEFRA). The Contaminated Land Exposure Assessment (CLEA) Model: Technical Basis, 2002
- [15] Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency (DEFRA). Soil Guideline Values for Cadmium Contamination. 2004
- [16] Meirvenne M V, Goovaerts P. Evaluating the probability of exceeding a site-specific soil cadmium contamination threshold. *Geoderma*, 2001, 102: 75 ~ 100
- [17] Brus DJ, de Guijter J J, Walvoort D J J, *et al.* Mapping the probability of exceeding critical thresholds for cadmium concentrations in soils in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 1 875 ~ 1 884
- [18] 何宗兰, 曹仁林, 霍文瑞. 水稻土镉的临界浓度研究. *农业环境保护*, 1990, 9(4): 10 ~ 12. He Z L, Cao R L, Huo W R. Cadmium critical concentration of paddy soil (In Chinese). *Agror-Environmental Protection*, 1990, 9(4): 10 ~ 12
- [19] 郑春荣, 孙兆海, 周东美, 等. 土壤 Pb Cd 污染的植物效应. Cd 污染对水稻生长和 Cd 含量的影响. *农业环境科学学报*, 2004, 23(5): 872 ~ 876. Zheng C R, Sun Z H, Zhou D M, *et al.* Plant responses to soil lead and cadmium pollution. Effects of soil cadmium pollution on wetland rice growth and its uptake of cadmium (In Chinese). *Journal of Agror-Environment Science*, 2004, 23(5): 872 ~ 876
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. Lu R K ed. *Analytical Methods of Soil and Agror-chemistry* (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999
- [21] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume: Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/ 540/ 1-89/ 002, Washington, DC. 1989
- [22] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). Exposure Factors Handbook. EPA/ 600/ P-95/ 002Fa, Washington, DC. 1997
- [23] 夏家淇主编. 土壤环境质量标准详解. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. Xia J Q. ed. *An Introduction to Environmental Soil Quality Standard in China* (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1996
- [24] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准汇编: GB 15201-94 食品中镉限量卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 1997. The Standard Department of Chinese Science Academy of Preventive Medicine. *The National Standard Collection of Food Hygiene: GB 15201-94 Tolerance Limit of Cadmium in Foods* (In Chinese). Beijing: Standards Press of China, 1997
- [25] Sauvés S, Hendershot W, Herbert A. Soil-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science Technology*, 2000, 34: 1 125 ~ 1 131
- [26] Reeves P G, Chaney R L. Marginal nutritional status of zinc, iron, and calcium increases cadmium retention in the duodenum and other organs of rats fed rice-based diets. *Environmental Research*, 2004, 96: 311 ~ 322
- [27] Reeves P G, Chaney R L, Simmons R W, *et al.* Metallothionein induction is not involved in cadmium accumulation in the duodenum of mice and rats fed diets containing high-cadmium rice or sunflower kernels and a marginal supply of zinc, iron, and calcium. *Journal of Nutrition*, 2005, 135: 99 ~ 108
- [28] Reeves P G, Chaney R L. Nutritional status affects the absorption and whole-body and organ retention of cadmium in rats fed rice-based diets. *Environmental Science Technology*, 2002, 36: 2 684 ~ 2 692

CRITICAL VALUES FOR Cd IN PADDY FIELD BASED ON Cd RISK OF RICE CONSUMPTION: A CASE STUDY

Li Zhibo^{1,2,3} Luo Yongming^{1,2,3†} Song Jing^{1,2} Wu Longhua^{1,2} Zhao Qiguo^{1,2}

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agricultural, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Cadmium contamination of the soil in Fuyang Valley, Zhejiang Province and Cd uptake by rice were studied, and critical values for Cd in soils deduced based on Cd risk of rice consumption. Results show that high concentrations of Cd in soil and rice grains were detected in the study area. A model is established for prediction of Cd concentration in rice grains based on multi-factor regression analysis, taking into account soil total Cd and pH. With the aid of the model, critical values of Cd in different soil pH were derived, being 0.42 mg kg⁻¹, 0.79 mg kg⁻¹, 1.49 mg kg⁻¹ and 2.81 mg kg⁻¹ for soils with pH at 5, 6, 7 and 8, respectively. Due to the spatial heterogeneity of soil pH in the study area, a high spatial variability was observed of critical values of Cd in soil. The results indicated that total Cd content in soil exceeded their critical values in 73% of the sampling sites. Therefore, sound strategies for risk management should be implemented to protect human health. In addition, uncertainties in deduction of soil Cd critical values come mainly from the risk assessment model and rice grain Cd uptake model and soil pH is the most sensitive parameter.

Key words Health risk assessment; Cd pollution; Critical values; Soil environmental quality standards