

# 贵州喀斯特高地质背景区农产品 Cd、Cu、Zn、Se、F 含量特征及膳食暴露风险

杨朝莲<sup>1</sup>, 张清海<sup>1\*</sup>, 卢勤辉<sup>1</sup>, 程建中<sup>2</sup>, 罗国飞<sup>1</sup>, 李大栓<sup>1</sup>

(1. 贵州医科大学公共卫生与健康学院, 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

**摘要:** **目的** 分析贵州高地质背景区的农产品多元素特征, 并探讨农产品元素含量特征及暴露风险。**方法** 采集贵州高地质背景区农产品样品 231 份(大米 83 份、玉米 133 份、马铃薯 15 份), 分别采用电感耦合等离子体质谱仪和氟离子选择电极测定样品镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)、硒(Se)和氟(F)的含量, 对结果进行相关性和空间分布特征分析, 并进行膳食暴露风险评价。**结果** 根据 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的限量标准, 元素 Cd 在大米、玉米、马铃薯样品中超标率分别为 28.916%、25.564%、26.667%。元素 F 在玉米中含量最高达 4.717 mg/kg。元素间相关性分析结果显示, 马铃薯中 Cd 与 Zn 之间呈显著正相关( $P<0.05$ ); 大米中 Se 与 Zn 之间呈显著负相关( $P<0.05$ ), Se 与 Cd 之间呈极显著负相关( $P<0.01$ ), 而 Cd 与 Cu、Zn、F 呈极显著正相关( $P<0.01$ ), Zn 与 Cu 呈显著正相关( $P<0.05$ ); 玉米中 F 与 Cd 之间呈显著负相关( $P<0.05$ ), 而 Zn、Cd 与 Cu、F 与 Zn 呈极显著正相关( $P<0.01$ )。玉米中 F 含量呈西高东低, Cd 含量呈西低东高地理分布趋势。大米中 Se 含量较高的地区 Cd 含量相对较低, 西北部地区大米 Se 含量较高, 中东部地区 Cd 含量较高。膳食暴露风险评估显示大米、玉米存在 Cd 暴露风险。**结论** 贵州喀斯特高地质背景区种植的农产品 Cd、F 污染风险问题突出, 农产品中元素间的相互作用影响元素的吸收, 且食用该地区种植的玉米、大米有潜在的 Cd 暴露风险, 本研究可为贵州省农产品质量安全及合理农作物种植规划提供参考。

**关键词:** 高地质背景区; 元素; 农产品; 相关性分析; 暴露风险

DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2022.15.038

## Characteristics and dietary exposure risk of Cd, Cu, Zn, Se and F content in agricultural products from karst high geological background areas in Guizhou Province

YANG Chao-Lian<sup>1</sup>, ZHANG Qing-Hai<sup>1\*</sup>, LU Qin-Hui<sup>1</sup>, CHENG Jian-Zhong<sup>2</sup>,  
LUO Guo-Fei<sup>1</sup>, LI Da-Shuan<sup>1</sup>

(1. School of Public Health, the Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(31960507、42167054)、贵州省高等学校工程研究中心项目(黔教合 KY 字[2020]014)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (31960507, 42167054), and the Engineering Research Center of Higher Education in Guizhou Province (Qinjiaohu KY[2020]014)

\***通信作者:** 张清海, 博士, 教授, 主要研究方向为环境与食品安全。E-mail: zhqh8@163.com

\***Corresponding author:** ZHANG Qing-Hai, Ph.D, Professor, School of Public Health/Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China. E-mail: zhqh8@163.com

**ABSTRACT: Objective** To analyze the multi-elements characteristics of agricultural products of high geological background areas in Guizhou Province, and explore the content characteristics and exposure risks of agricultural products. **Methods** The 231 samples (83 for rice, 133 for corn, and 15 for potato) were collected in the high geological background areas of Guizhou Province, and the content of cadmium (Cd), copper (Cu), zinc (Zn), selenium (Se) and fluorine (F) were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and fluoride ion selective electrode, respectively. The correlation and spatial distribution characteristics of the results were analyzed, and dietary exposure risk assessment was carried out. **Results** According to GB 2762—2017 *National standard for food safety-Limit of pollutants in food*, the over-standard rate of element Cd in rice, corn and potato samples was 28.916%, 25.564% and 26.667%, respectively. The content of element F in corn was up to 4.717 mg/kg. The results of the correlation analysis among elements showed as followed: There was a significant positive correlation between Cd and Zn in potato ( $P<0.05$ ). In rice, there was a significant negative correlation between Se and Zn ( $P<0.05$ ), a highly significant negative correlation between Se and Cd ( $P<0.01$ ), a highly significant positive correlation between Cd and Cu, Zn, and F ( $P<0.01$ ), and a significant positively correlated between Zn and Cu ( $P<0.05$ ). Moreover, F was significant negatively correlated with Cd in corn ( $P<0.05$ ). Besides, Zn, Cd and Cu, F and Zn were highly significant positive correlation in corn ( $P<0.01$ ). The F content was high in the west and low in the east, while the content of Cd was low in the west and high in the east in maize. Meanwhile, The regions with higher Se content had relatively lower Cd content, the northwestern region had higher Se content, and the central and eastern regions had higher Cd content in rice. Dietary exposure risk assessment showed that rice and corn were at risk of Cd exposure. **Conclusion** The risk of Cd and F pollution of agricultural products planted in the karst high geological background area of Guizhou Province is prominent. The interaction of elements in agricultural products affects the absorption of elements, and the consumption of corn and rice planted in this area has a potential risk of Cd exposure. This study can provide a reference for the quality and safety of agricultural products and reasonable crop planting planning in Guizhou Province.

**KEY WORDS:** high geological background area; element; agricultural products; correlation analysis; exposure risk

## 0 引言

近年来, 各种元素污染引起的农业食品安全问题越来越受到社会关注。在当前的农产品暴露研究中, 主要有生物毒性显著的重金属元素镉(Cd), 过量或缺乏时有一定毒性的铜(Cu)、锌(Zn), 也包括一些其他微量元素, 如氟(F)、硒(Se)等。不同种类的元素会对人体造成不同程度的影响。Cd 是人体非必需元素, 过量 Cd 会导致肝肾等多系统多器官损伤<sup>[1]</sup>, 国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将 Cd 归类为I类致癌物质; Cu、Zn 虽然是生物体内多种酶的重要组成部分, 但是过量摄入 Cu 会引起肝、心等功能障碍<sup>[2]</sup>; Zn 与生长发育、免疫系统、皮肤病和神经精神系统有关<sup>[3]</sup>; F 元素在骨骼和牙齿的形成中具有重要作用, 过少会造成龋齿, 过多会造成氟斑牙和氟骨症<sup>[4]</sup>; Se 在必需浓度和毒性浓度之间的范围非常窄, 低剂量的 Se 能保护机体免受氧化物损害、改善机体的免疫力、拮抗 Cd 等重金属毒性<sup>[5-6]</sup>。

随着自然风化、工业化、城市化的推进, 自然和人为因素导致各种元素向环境中释放, 通过土壤-农作物体系,

影响土壤的性质、食品安全和公众健康<sup>[7]</sup>。土壤是农业生产和人类生活的物质基础, 是食物和生态安全的重要保障。我国西南地区是典型的喀斯特高地质背景区<sup>[8]</sup>, 土壤背景值高, 风化淋溶作用强烈, 成土过程中 Cd 异常富集, 使得贵州碳酸盐岩地区 Cd 平均含量达到 0.659 mg/kg, 明显高于全国地质背景值 0.097 mg/kg<sup>[9-10]</sup>。贵州省 Cu 土壤背景值 32 mg/kg, 也高于中国土壤背景值 22.6 mg/kg, 同时贵州 Zn 的背景值 99.5 mg/kg 也高于全国土壤背景值 74.2 mg/kg<sup>[11]</sup>。贵州耕地土壤 Se 含量背景值为 0.482 mg/kg<sup>[12]</sup>, 属于土壤中 Se 含量高的地区。而且贵州省是我国最严重的地方性 F 中毒地区之一, 地 F 病引发的主要原因与土壤中 F 的富集有关<sup>[13]</sup>。玉米、大米、马铃薯是贵州省的主要粮食作物, 有研究报道大米较易富集重金属<sup>[14]</sup>, 食用重金属污染的大米存在一定的人体暴露风险<sup>[15]</sup>, 重金属含量过高的农产品在中国引起了广泛的食物安全担忧。因此研究玉米、大米、马铃薯中重金属元素与其他元素的含量特征及暴露风险尤为重要。

以往农产品元素研究区域主要集中于矿区及其附近, 对高地质背景区研究相对较少。本研究通过使用离子选择电

极和电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测贵州高地质背景区域主要农产品(玉米、大米、马铃薯)中 F、Cd、Cu、Zn、Se 元素含量,探讨不同农作物可食部分中同种元素的含量差异、农产品中各元素之间的相关性和分布特征,以及人群食用农产品的暴露风险。根据元素含量及其相互作用规律,为贵州省农产品质量安全及合理农作物种植规划提供依据,并指导人们膳食摄入,减轻食用农产品对人类的健康风险。

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区域概况

如图 1 所示,研究区域位于中国西南部的贵州省。平均海拔 1100 m 左右。地理坐标跨及东经 103°36′~109°35′,北纬 24°37′~29°13′,属湿润亚热带季风气候,年平均气温为 14~16℃,年降雨量一般为 1100~1400 mm<sup>[16]</sup>。贵州省喀斯特地区是我国湿润气候带中最大的喀斯特连续区之一,处于我国地势的第二级阶梯上,是我国喀斯特地貌的典型代表,喀斯特面积占比约为 62%<sup>[17]</sup>。将贵州省土壤元素背景含量与我国总体土壤环境背景值进行比较,发现贵州省属于典型的高地质背景区。本研究选择碳酸盐岩裸

露地区<sup>[18]</sup>,采集该地质背景下具有代表性农作物 231 份(大米 83 份、玉米 133 份、马铃薯 15 份)。

### 1.2 仪器与试剂

#### 1.2.1 仪器设备

101-3B 电热鼓风恒温箱(绍兴市易诚仪器制造有限公司);1 压力消解罐(上海予申仪器有限公司);WP-UP-WF-20 微量分析型超纯水机(四川沃特尔特水处理设备有限公司);EH35A plus 控温电热板(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);NexION2000 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);PerfectION-F 氟离子选择电极(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

#### 1.2.2 试剂

镉溶液(1000 μg/mL,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司);硝酸、氟化钠(优级纯)、三水合乙酸钠(分析纯)(天津市科密欧化学试剂有限公司);二水合柠檬酸三钠(分析纯,成都金山化学试剂有限公司);盐酸[优级纯,重庆川东化工(集团)有限公司];GBW(E) 080684《大米粉成分分析标准物质》、GBW 10188《玉米粉成分分析标准物质》、GBW 10183《马铃薯粉中镉、铬、铅成分分析标准物质》(国家标准物质资源共享平台)。

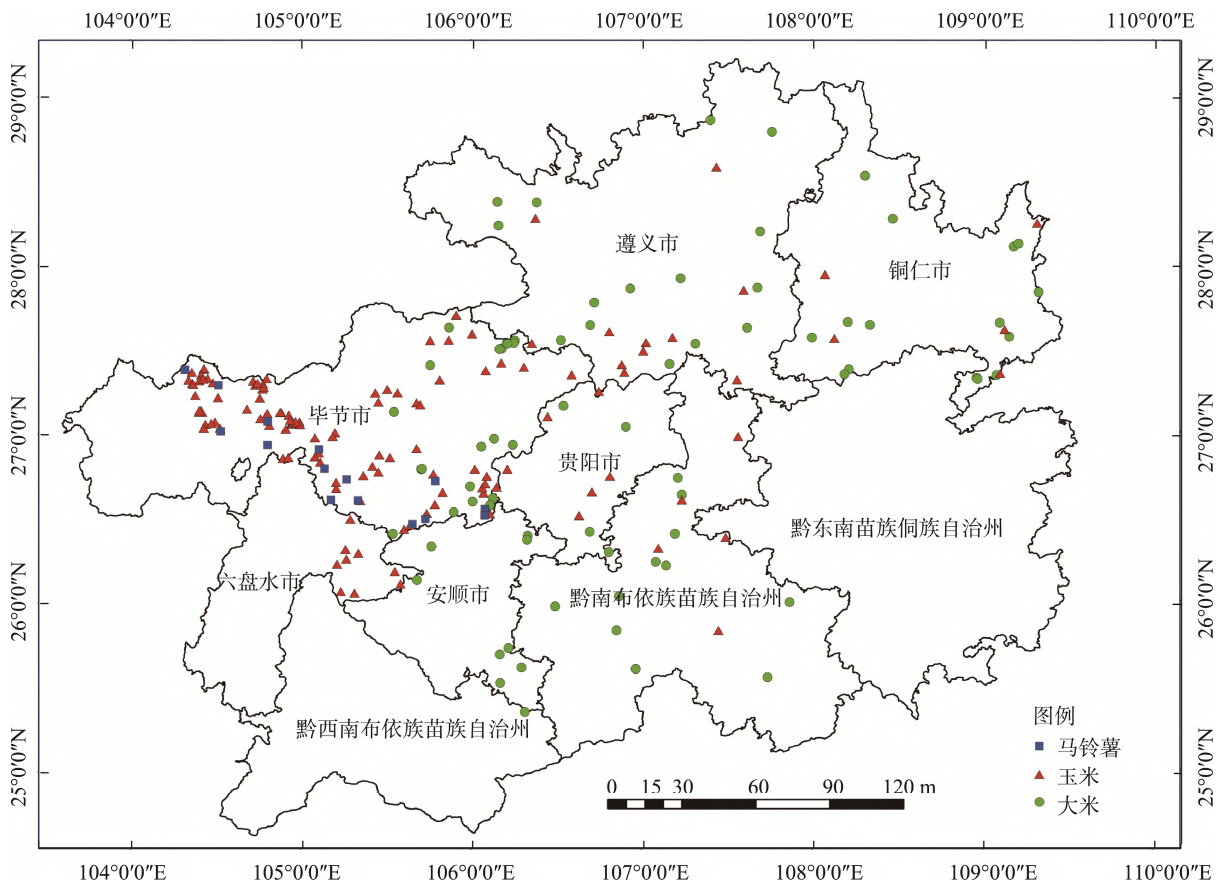


图 1 研究区与样点分布图

Fig.1 Distribution map of study area and sample points

### 1.3 样品采集与前处理

大米、玉米样品采摘在成熟期, 脱粒, 置于 55°C 电热鼓风恒温箱中烘干, 风选机去除杂质, 研磨成粉, 过 20 目筛, 混匀。采摘新鲜马铃薯, 自来水洗净后去离子水洗两遍, 擦干, 削皮, 取可食部分匀浆均匀。按照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》消解方法, 准确称取各样品 0.3 g 放于压力消解罐中, 加入 5 mL 浓硝酸放置过夜。次日放于压力消解罐中 160°C 恒温 4 h。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 将消解内罐取出, 用少量去离子水冲洗内盖, 将消解内罐放在控温电热板上, 于 100°C 加热 30 min, 加入去离子水定容至 25 mL, 混匀, 待测。

### 1.4 样品测试项目与方法

样品中 Cd、Cu、Zn、Se 元素按照 GB 5009.268—2016 要求, 采用 ICP-MS 进行测定, Cd、Cu、Zn、Se 的检出限分别为 0.002、0.050、0.500、0.010 mg/kg。样品中元素 F 按照 GBT 5009.18—2003《食品中氟的测定》要求, 采用氟离子选择电极测定样品。在重复性条件下获得的两次独立测试结果绝对差值不得超过算数平均值的 20%。测试时以国家标准物质[GBW(E) 080684、GBW 10188、GBW(E) 100497]和平行样进行质量控制, 其结果符合质控要求。

### 1.5 农产品污染限值

为评价农产品的元素污染情况, 对大米、玉米和马铃薯中元素含量评价标准参照 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》及 NY 861—2004《粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量标准》中元素的最大限量值(表 1)。

表 1 农产品中元素食品卫生标准限值  
Table 1 Food sanitation standard limit of elements in agricultural products

元素	农产品	限量标准 (mg/kg)	标准来源
Cd	大米	≤0.2	GB 2762—2017
	玉米、马铃薯	≤0.1	
Cu	大米、玉米	≤10	NY 861—2004
	马铃薯	≤6	
Zn	大米、玉米	≤50	NY 861—2004
	马铃薯	≤15	
Se	大米、玉米	≤0.3	NY 861—2004
	马铃薯	≤0.1	

### 1.6 暴露风险评估

#### 1.6.1 Cd 的暴露量评估

将国际粮农组织/世界卫生组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization, FAO/WHO)食品添加剂联合专家委员会[Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA]推荐的 Cd 每月可耐受摄入量[provisional tolerable monthly intake, PTMI, 为

25 μg/(kg·bw)], 与本研究农产品的 Cd 每月评估摄入量(estimated monthly intake, EMI, 单位为 μg/(kg·bw))进行比较, 以评估当地居民食物农产品中 Cd 的膳食暴露风险<sup>[19]</sup>, 计算公式如式(1):

$$EMI=c \times IR \times 1000 \times 30/bw \quad (1)$$

式中,  $c$  为食物中元素含量(mg/kg);  $IR$  为某类食物的日摄入量(kg/d)(成年人大米日摄入量为 0.198 kg/d; 成年人玉米、马铃薯日摄入量均为 0.1 kg/d<sup>[20]</sup>);  $bw$  为体重(kg)(中国成年人平均体重为 61.8 kg<sup>[21]</sup>)。

#### 1.6.2 Cu、Zn、Se、F 的摄入量评估

FAO/WHO 及 WS/T 578.3—2017《中国居民膳食营养素参考摄入量 第 3 部分: 微量元素》设定了成人 Se 最高耐受量(400 μg/d); WS/T 578.3—2017 中 Cu、Zn 成年人可耐受最高摄入量分别为 8.0、40 mg/d; 根据 WS/T 87—2016《人群总摄入量》成年人每人每日总 F 摄入量小于等于 3.5 mg, 以此为参考对居民食物中 Cu、Zn、Se、F 的摄入量进行评价。采用居民食物元素每日摄入量(probable daily intake, PDI, 单位为 μg/d)计算 Cu、Zn、Se、F 的每日摄入量<sup>[21]</sup>, 计算公式如式(2):

$$PDI=c \times IR \times 1000 \quad (2)$$

### 1.7 数据处理

统计分析采用 IBM SPSS Statistics 25, 因数据呈非正态分布, 统计描述采用中位数和四分位间距表示, 用 Spearman 法对同种农产品元素含量进行相关性分析, 并采用 Kruskal-wallis H 非参数秩和检验对 3 种不同农产品元素含量进行了比较。经统计学处理, 差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。使用 GraphPad Prism 9 进行元素相关性绘图, ArcGIS 10.5 反距离加权法进行空间插值绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 农产品各元素含量及其差异分析

研究表明, 不同农产品富集元素特征不同。不同农产品样品中 5 种元素含量见表 2。根据 GB 2762—2017(表 1)限量标准, 重金属 Cd 在大米、玉米、马铃薯样品中超标率分别为 28.916%、25.564%、26.667%, 且大米中 Cd 含量明显大于玉米中 Cd 含量。有研究发现贵州赫章地区大米、玉米中 Cd 存在超标<sup>[22-23]</sup>, 并有报道贵州地质高背景区马铃薯超标 17.1%<sup>[24]</sup>, 说明贵州省高 Cd 地质背景下农产品中 Cd 含量超标是一个不容忽视的问题。农产品的化学元素含量取决于农产品的生物学特性和农产品的生长环境<sup>[25]</sup>。本研究大米中 Cd 含量高于其在玉米中含量。与其他重金属相比, Cd 在土壤中的生物有效性较高<sup>[26]</sup>。同时, 水稻自然抗性相关巨噬细胞蛋白 5 (OsNramp5)是水稻根部细胞参与吸收外部  $Mn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  的主要转运蛋白, 可以将  $Cd^{2+}$  从土壤溶液中携带到根细胞, 大米中 OsNramp5 表达水平和转运活性高于其他粮食作物, 最终

导致 Cd 更易在大米中富集<sup>[27]</sup>。并且马铃薯、大米、玉米 Cd 含量的变异系数分别为 85.773%、125.581%、182.728%。3 种农产品中 Cd 含量的变异程度均最大,说明 Cd 随农产品种类和环境条件的变化最强烈。

元素 F 含量在玉米中明显大于大米和马铃薯,且在玉米中高达 4.717 mg/kg,与大理洱源县 F 中毒地区粮食中 F 含量(最大值 1.19 mg/kg)相比,本研究中玉米 F 含量相对较高<sup>[28]</sup>,这与植物吸收土壤 F 能力大小与植物种类、F 在土壤中总量、F 的赋存形态以及土壤 pH、有机质等有关。根据 NY 861—2004(表 1)中元素限值,本研究贵州高地质背景区大米、玉米和马铃薯 3 种农产品中 Se、Cu 和 Zn 含量均在限量范围内。梁帅等<sup>[29]</sup>研究黑龙江双河流域土壤发现呈富 Se 或足 Se,而作物籽实也未发现 Se 超标情况。本研究大米中 Se 含量为 0.033 mg/kg,与杨红芸等<sup>[30]</sup>对贵州农产品中 Se 研究发现大米中 Se 为 0.032 mg/kg 相近。并且有研究也发现贵州大米、玉米中 Cu 均在限量范围内<sup>[31]</sup>。

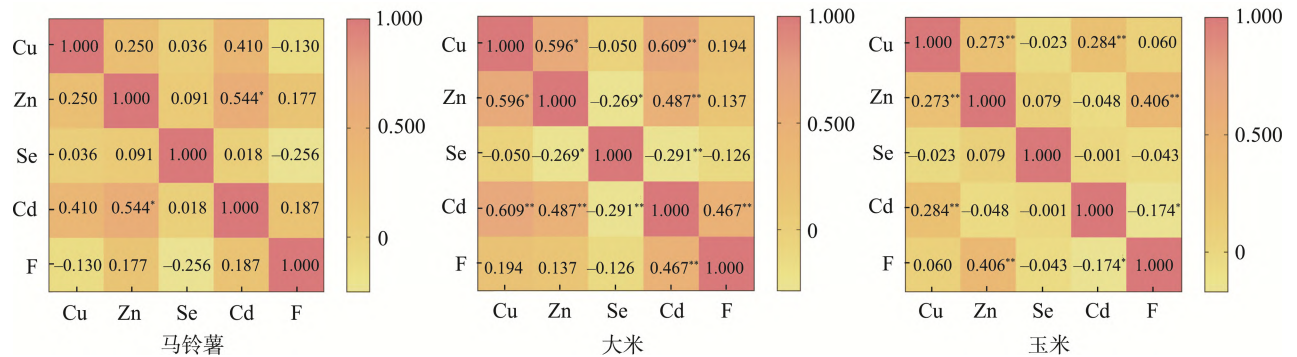
## 2.2 农产品不同元素之间相互关系

农产品中不同元素之间有一定的相互作用,研究元素的相关性,可以了解不同元素之间的相互关系。本研究分析了不同农产品中 5 种元素组成的 15 对元素关系可知(图 2),马铃薯中 Cd 与 Zn 之间呈显著正相关( $P<0.05$ ),大米中 Cd 与 Zn 之间呈极显著正相关( $P<0.01$ ),说明 Zn 和 Cd 在马铃薯和玉米中存在着协同作用关系。Zn 能促进 Cd 在水稻体内的转运,OsZIP5、OsZIP9 是两个串联重复的基因表达的 Zn 转运蛋白,协同调节 Cd 和 Zn 的吸收<sup>[32]</sup>,同时,TAHAKASHI 等<sup>[33]</sup>和 YAMAJI 等<sup>[34]</sup>认为重金属 ATP 酶基因 *OsHMA2* 调控 Cd 和 Zn 的运输,促进了籽粒 Cd 含量的增加。但 Zn 与 Cd 在植物体内不仅存在协同作用,同时还存在拮抗作用。ZHEN 等<sup>[35]</sup>采取叶面喷施 Zn 可调节抗氧化系统、增强 Cd 在叶片细胞壁上的螯合、抑制 Cd 在水

稻中的转运来减少晚稻籽粒中 Cd 的积累。这是由于 Zn 与 Cd 之间的相互作用研究往往因 Cd、Zn 浓度变化、植物品种差异、取样部位、种植环境等因素,导致 Cd 与 Zn 相互作用的研究结果差异很大<sup>[36]</sup>,大米中 Se 与 Zn 之间呈显著负相关( $P<0.05$ ),Se 与 Cd 呈极显著负相关( $P<0.01$ ),Se 能改变土壤重金属的生物有效性,拮抗大米对重金属 Zn 与 Cd 的吸收<sup>[37]</sup>,同时有研究指出不同浓度 Zn、Se 处理,Se 能减少 Cd 从根系到地上部分的转运量<sup>[29]</sup>。大米中 Cu 与 Zn 呈显著正相关( $P<0.05$ ),Cu 与 Cd 呈极显著正相关( $P<0.01$ ),玉米中 Cu 与 Zn、Cd 均呈极显著正相关( $P<0.01$ ),表明大米和玉米中 Cu 与 Zn、Cd 被大米、玉米吸收时可能表现为协同作用,大米、玉米中 Cu 可能促进 Zn、Cd 吸收,这与倪萃然等<sup>[38]</sup>对贵州丹寨-三都汞矿区土壤重金属和玉米 Se、Mo、Zn 含量及健康风险评估研究结果发现的玉米中 Cu 与 Zn 间相关性显著一致,与李军等<sup>[39]</sup>的研究报道的大米 Zn 与 Cu 呈正相关关系一致,且 LIU 等<sup>[40]</sup>研究表明稻米吸收和转运 Cd 与 Cu、Zn 时表现为协同作用。玉米中 F 与 Zn 呈极显著正相关( $P<0.01$ ),表明玉米吸收 Zn 与 F 时可能存在协同关系,且研究发现大米中 Cd 含量较高,玉米中 F 含量较高,这可能与 F、Cd 吸收与 Zn 吸收相互促进有关,CHEN 等<sup>[41]</sup>研究发现 F、Cd 促进萝卜植株对 Zn 的吸收。F 和 Cd 通常在根系、植物中共存,本研究结果显示,大米中 F 与 Cd 呈极显著正相关( $P<0.01$ );玉米中 F 与 Cd 之间呈显著负相关( $P<0.05$ ),说明大米吸收 F、Cd 时可能表现为协同作用,而玉米吸收 F、Cd 时可能表现为拮抗作用,这可能与农产品种类、F、Cd 的生物有效性及在土壤中的赋存形态等有关,研究发现 Cd 对小麦根系 F 积累有极显著的负向影响<sup>[42]</sup>,LI 等<sup>[43]</sup>分析油菜中 F 与 Cd 的相互作用发现油菜根部吸收 F 时会向土壤中释放 OH<sup>-</sup>,增大土壤 pH,使得土壤难以吸收 Cd,从而能抑制油菜体内 Cd 的积累。

表 2 3 种农产品中 5 种元素含量检测结果(mg/kg)  
Table 2 Test results of 5 kinds of elements in 3 kinds of agricultural products (mg/kg)

种类	元素	最大值	最小值	中位数(四分位数间距)	均值±标准偏差	变异系数/%
马铃薯	Cu	3.436	0.514	1.155 (0.927)	1.372±0.752	54.797
	Zn	2.453	0.645	1.139 (0.482)	1.225±0.511	41.704
	Se	0.058	0.021	0.037 (0.012)	0.037±0.009	25.654
	Cd	0.153	0.016	0.034 (0.089)	0.059±0.051	85.773
	F	1.058	0.557	0.648 (0.173)	0.689±0.136	19.797
大米	Cu	4.911	0.408	2.046 (0.801)	2.019±0.719	35.614
	Zn	25.673	6.078	10.134 (3.240)	10.829±3.041	28.084
	Se	0.236	0.016	0.033 (0.020)	0.046±0.039	84.744
	Cd	0.797	0.006	0.083 (0.260)	0.179±0.225	125.581
	F	1.970	0.130	0.434 (0.573)	0.550±0.377	68.604
玉米	Cu	4.344	0.857	1.983 (0.701)	1.988±0.523	26.331
	Zn	22.925	4.803	12.436 (4.725)	12.711±3.670	28.872
	Se	0.135	0.000	0.025 (0.016)	0.027±0.021	77.125
	Cd	0.730	0.000	0.012 (0.105)	0.093±0.170	182.728
	F	4.717	0.357	0.883 (2.156)	1.762±1.470	83.408



注:\*\*表示在 0.01 水平上相关性显著;\*表示在 0.05 水平相关性显著。

图 2 马铃薯、大米、玉米元素含量之间的相关性

Fig.2 Correlations of elemental content in potato, rice and corn

### 2.3 元素在玉米和大米中含量的空间分布

为了解大米、玉米中各元素在空间上的分布规律,使用 ArcGIS 10.5 绘制各元素含量空间分布图。从图 3、4 可以看出,研究区域内大米、玉米中 Cu、Zn、Se、Cd、F 含量空间分布均存在高值区。玉米中元素含量的空间分布如图 3 所示,玉米中 Cu、Cd 含量主要在东部区域较高,Se 主要在南部较高,F 与 Zn 主要在西北部较高,与贵州西部高 F 含量岩石,尤其是煤、页岩及粘土岩风化土壤有关,玉米生长在高 F 土壤中吸收更多 F,且玉米中 F 含量高地区 Cd 含量相对较低,可能与玉米吸收 F、Cd 拮抗特性有关。大米中元素含量的空间分布如图 4 所示,大米中 Cu、Zn 含量主要在西北部较高,F 含量靠近西部分布较为零散且含量较高,Se 含量较高的区域 Cd 含量较低,且大米 Se 含量在西北部地区较高与耕地土壤 Se 的地球化学分布趋势一致<sup>[12]</sup>。大米、玉米 Cd 均在中部及东部较高,但贵州省农业土壤 Cd 含量的趋势由西北向东南递减<sup>[44]</sup>。

### 2.4 暴露风险评估

#### 2.4.1 Cd 的暴露量评估

将农产品 Cd 暴露量的 EMI 与相应 PTMI 值比较,结果显示,贵州居民食用大米、玉米、马铃薯中 Cd 的平均暴露量的 EMI 值分别为 17.200、4.518、2.858  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ ,合计 24.576  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ ,占 PTMI 的 98.304%,居民通过 3 种农产品的 Cd 平均摄入量低于 PTMI,平均暴露量尚不会造成人体健康危害。但大米、玉米 Cd 暴露量大于 25  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$  的概率分别为 26.506%、4.511%。且有研究对贵州东部地区大米进行暴露风险评估发现,食用当地大米存在较高的 Cd 暴露风险<sup>[15]</sup>。因此大米作为贵州主要粮食作物,是当地居民膳食中 Cd 暴露的重要暴露来源。玉米 Cd 暴露风险较低可能与玉米的消费量占人体整个膳食的比重较低有关<sup>[45]</sup>。

#### 2.4.2 Cu、Zn、Se、F 的摄入量评估

由表 3 可知,研究区域居民大米、玉米、马铃薯总 Cu、

Zn、Se、F 平均摄入量均远低于各标准推荐的每日可耐受最高摄入量,食用当地种植的大米、玉米、马铃薯 Cu、Zn、Se、F 暴露风险较低。李丁等<sup>[46]</sup>研究发现贵阳南部近郊种植的蔬菜的危害指数均小于 1,但 Cu 是茎菜类与果菜类暴露的重要元素,食用蔬菜更易暴露于 Cu。对我国部分市售富 Se 大米摄入量评估发现 18~60 岁成人每日 Se 暴露量 (P97.5) 为 54.78~89.54  $\mu\text{g}/\text{d}$ ,虽然高于本研究结果,但仍然远小于摄入量上限(400  $\mu\text{g}/\text{d}$ )<sup>[47]</sup>。研究 Zn 冶炼区发现成人对该地区蔬菜中 Zn 摄入量为 3690  $\mu\text{g}/\text{d}$ <sup>[48]</sup>,高于本研究结果,摄食蔬菜暴露于 Zn 风险高于大米、玉米、马铃薯。对宁夏固原市原州区高 F 地区 F 对人体暴露风险评估发现谷物和蔬菜健康风险指数也均小于 1<sup>[49]</sup>。

本研究中样本检测的种类、数量有限,研究结果有一定的局限性,在今后的研究中需要加大样本的数量、范围,系统地评估与研究,以提高暴露风险评估的准确性。

### 3 结论

(1)在贵州高地背景区,大米、玉米、马铃薯中 Cd 的超标率分别为 28.916%、25.564%、26.667%,F 含量在 3 种农产品中较高,而 Se、Cu、Zn 均在限量范围内。

(2)贵州高地背景区种植的农产品吸收不同元素有一定的相关性,元素的吸收积累受其他元素的影响,不同农产品对同种元素的吸收也不同。

(3)玉米中 F 含量呈西高东低,Cd 含量呈西低东高地趋势,大米中 Se 含量在西北部较高,Cd 含量在中东部较高,Se 含量较高的地区 Cd 含量相对较低。

(4)贵州高地背景区居民通过 3 种农产品的 Cd 平均摄入量低于 PTMI,但 Cd 高暴露水平值得关注。

(5)应根据不同农作物种类吸收元素特征,以及耕地的环境性质、生产水平、居民的消费情况,种植一些对 F、Cd 吸收较低的农作物。

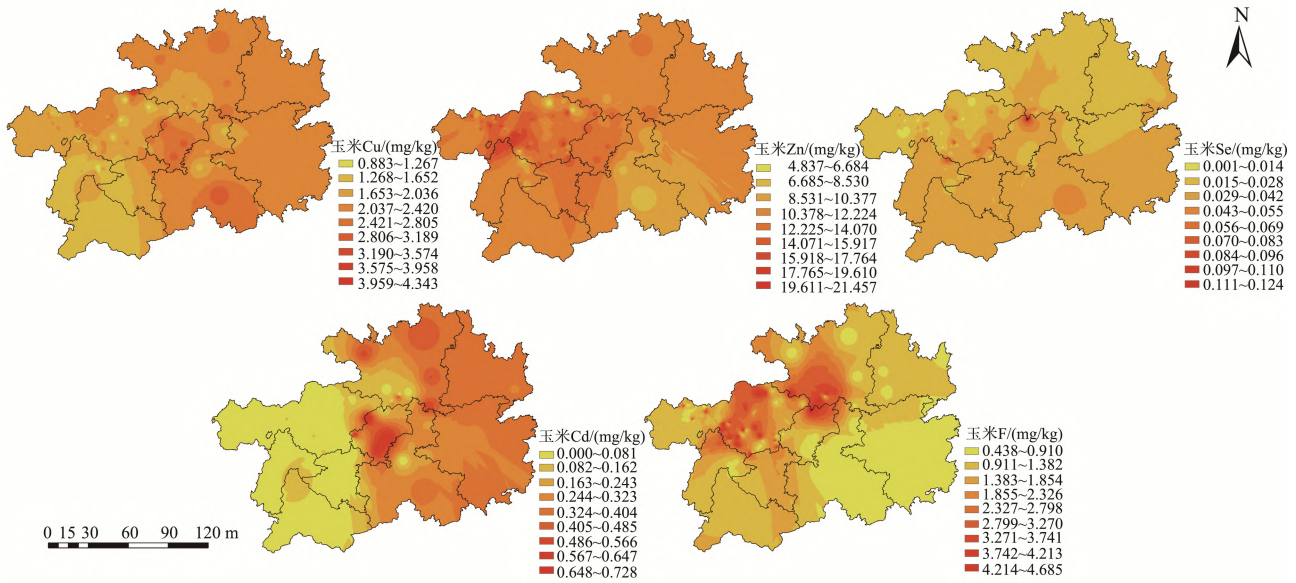


图 3 玉米中元素含量的空间分布  
Fig.3 Spatial distribution of element content in corn

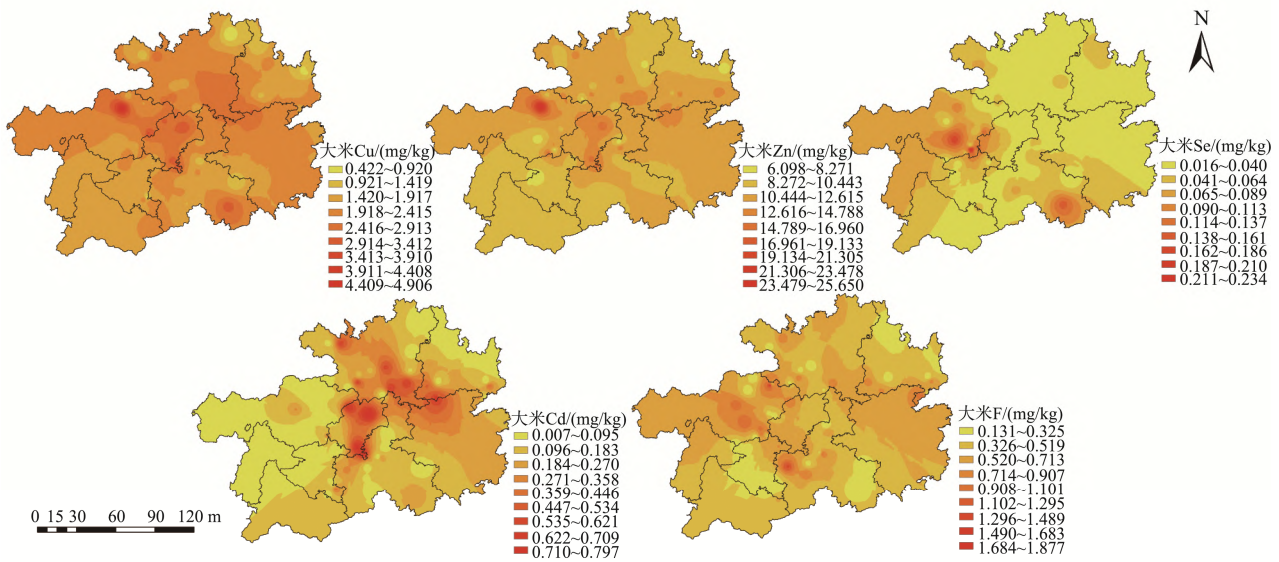


图 4 大米中元素含量的空间分布  
Fig.4 Spatial distribution of element content in rice

表 3 Cu、Zn、Se、F 元素平均每日摄入量(μg/d)  
Table 3 Probable daily average intake of Cu, Zn, Se, F element (μg/d)

种类	元素			
	Cu	Zn	Se	F
大米	399.789	2144.118	9.128	108.885
玉米	198.763	1271.082	2.720	176.198
马铃薯	137.184	122.484	3.656	68.901
合计	735.736	3537.684	15.504	353.984

参考文献

- [1] FATIMA G, RAZA AM, HADI N, *et al.* Cadmium in human diseases: It's more than just a mere metal [J]. *Indian J Clin Biochem*, 2019, 34(4): 371–378.
- [2] PIERSON H, YANG H, LUTSENKO S. Copper transport and disease: What can we learn from organoids? [J]. *Annu Rev Nutr*, 2019, 39: 75–94.
- [3] CHASAPIS CT, NTOUPA PA, SPILIOPOULOU CA, *et al.* Recent aspects of the effects of zinc on human health [J]. *Arch Toxicol*, 2020, 94(5): 1443–1460.
- [4] CHACHRA D, VIEIRA APGF, GRYPAS MD. Fluoride and mineralized

- tissues [J]. *Crit Rev Biomed Eng*, 2008, 36(2/3): 183–223.
- [5] ZWOLAK I, ZAPOROWSKA H. Selenium interactions and toxicity: A review [J]. *Cell Biol Toxicol*, 2012, 28(1): 31–46.
- [6] ZWOLAK I. The role of selenium in arsenic and cadmium toxicity: An updated review of scientific literature [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2020, 193(1): 44–63.
- [7] RIZZU M, TANDA A, CANU L, *et al.* Fluoride uptake and translocation in food crops grown in fluoride-rich soils [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(15): 5498–5509.
- [8] WEN Y, LI W, YANG Z, *et al.* Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, southwestern China [J]. *Chemosphere*, 2020, 245(4): 125620.1–125620.11.
- [9] 杨寒雯, 刘秀明, 刘方, 等. 喀斯特高镉地质背景区水稻镉的富集、转运特征与机理[J]. *地球与环境*, 2021, 49(1): 18–24.  
YANG HW, LIU XM, LIU F, *et al.* Translocation and accumulation of cadmium in rice in a karst area with high geochemical background and its mechanism [J]. *Earth Environ*, 2021, 49(1): 18–24.
- [10] WEN YB, LI W, YANG ZF, *et al.* Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. *Environ Pollut*, 2020, 258(3): 113645.1–113645.10.
- [11] 倪莘然, 龙明睿, 杨瑞东, 等. 贵州丹寨排庭汞矿区土壤-玉米重金属含量及生态影响[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(6): 324–333.  
NI XR, LONG MR, YANG RD, *et al.* Heavy metal contents of soil-maizes and its ecological effects in mercury mine of danzhai paiting, Guizhou [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2020, 15(6): 324–333.
- [12] 蔡大为, 李龙波, 任明强, 等. 贵州省土壤硒含量背景值研究[J]. *地球与环境*, 2021, 49(5): 504–509.  
CAI DW, LI LB, REN MQ, *et al.* Study on the background value of soil Se content in Guizhou province [J]. *Earth Environ*, 2021, 49(5): 504–509.
- [13] 孟伟, 潘自平, 何邵麟, 等. 西南氟病区典型高氟土壤的地球化学特征及氟富集原因[J]. *地球与环境*, 2012, 40(2): 144–147.  
MENG W, PAN ZP, HE SL, *et al.* Element geochemistry and fluoride enrichment mechanism in high-fluoride soils of endemic fluorosis-affected areas in southwest China [J]. *Earth Environ*, 2012, 40(2): 144–147.
- [14] HU Y, CHENG H, TAO S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review [J]. *Environ Int*, 2016, 92/93(7/8): 515–532.
- [15] LU QH, XU ZD, XU XH, *et al.* Cadmium contamination in a soil-rice system and the associated health risk: An addressing concern caused by barium mining [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2019, 183(11): 109590.1–109590.8.
- [16] KONG X, LIU T, YU Z, *et al.* Heavy metal bioaccumulation in rice from a high geological background area in Guizhou province, China [J]. *Int J Env Res Pub Health*, 2018, 15(10): 2281.
- [17] ZHU X, LIU H, WU L, *et al.* Impact of bedrock geochemistry on vegetation productivity depends on climate dryness in the Guizhou karst of China [J]. *Prog Phys Geog*, 2021, 45(1): 20–32.
- [18] 张信宝, 王世杰, 白晓永, 等. 贵州石漠化空间分布与喀斯特地貌、岩性、降水和人口密度的关系[J]. *地球与环境*, 2013, 41(1): 1–6.  
ZHANG XB, WANG SJ, BAI XY, *et al.* Relationships between the spatial distribution of karst land desertification and geomorphology, lithology, precipitation, and population density in Guizhou province [J]. *Earth Environ*, 2013, 41(1): 1–6.
- [19] 王倩茹, 安文佳, 蒋宁, 等. 市售水产品中镉污染状况评价及健康风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2020, 32(2): 201–206.  
WANG QR, AN WJ, JIANG N, *et al.* Cadmium pollution status and assessment of potential risk to human health of commercial aquatic products [J]. *Chin J Food Hyg*, 2020, 32(2): 201–206.
- [20] WEI X, ZHOU Y, JIANG Y, *et al.* Health risks of metal(loid)s in maize (*Zea mays* L.) in an artisanal zinc smelting zone and source fingerprinting by lead isotope [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 742: 140321.
- [21] 陈敏, 丁丽, 冯琳, 等. 典型汞污染地区食物汞含量及人体汞暴露健康风险[J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(5): 287–295.  
CHEN M, DING L, FENG L, *et al.* Mercury pollution in foods and related risk of human mercury exposure in typical mercury contaminated areas [J]. *Asian J Ecotox*, 2019, 14(5): 287–295.
- [22] SHEN K, CHEN XY, ZHANG N, *et al.* Cadmium contamination of rice from various polluted areas of China and its potential risks to human health [J]. *Environ Monit Ass*, 2015, 187(7): 408.1–408.11.
- [23] ZHANG S, SONG J, LV MC, *et al.* Dietary intake risks of trace metal(loid)s via maize–animal–human pathway and derivation of bioavailability-based soil criteria in Hezhang county, China [J]. *J Soil Sediment*, 2018, 18(5): 1925–1934.
- [24] 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.  
WANG XL, LIU HY, ZHOU XY, *et al.* Risk threshold for soil cadmium, based on potato quality in a high geological background area [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2021, 40(2): 355–363.
- [25] ZHOU YM, LONG SS, LI BY, *et al.* Enrichment of cadmium in rice (*Oryza sativa* L.) grown under different exogenous pollution sources [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(35): 44249–44256.
- [26] 林欣颖, 谭祎, 厉红波. 稻米镉积累的影响因素与阻控措施[J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1530–1543.  
LIN XY, TAN Y, LI HB. A review on drivers and mitigation strategies for elevated cadmium concentration in rice [J]. *Environ Chem*, 2020, 39(6): 1530–1543.
- [27] LI ZM, LIANG Y, HU HW, *et al.* Speciation, transportation, and pathways of cadmium in soil-rice systems: A review on the environmental implications and remediation approaches for food safety [J]. *Environ Int*, 2021, 156: 106749.
- [28] 徐永新, 王凤兰, 李桂科. 大理洱源县氟中毒地区的高氟环境与农产品中的氟含量分析[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(20): 4962–4965.  
XU YX, WANG FL, LI GK. Characteristics of fluorine in environmental and agricultural samples from the fluorosis areas in Eryuan County of Dali City [J]. *Hubei Agric Sci*, 2014, 53(20): 4962–4965.
- [29] 梁帅, 戴慧敏, 刘国栋, 等. 黑龙江双阳河流域土壤-作物-人体系统中硒元素地球化学特征及生态环境与人体健康评价[J/OL]. *中国地质*, 2022. 1-14. [2021-11-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20211117.1251.004.html> [2022-07-10].  
LIANG S, DAI HM, LIU GD, *et al.* Geochemical characteristics and evaluation of ecological environment and human health of selenium in soil-crop-human system in Shuangyang river basin, Heilongjiang [J/OL]. *Geol China*, 2022. 1-14. [2021-11-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20211117.1251.004.html> [2022-07-10].
- [30] 杨红芸, 苟体忠, 孙大方. 农产品中硒的分布特征[J]. *江苏农业科学*,



- 2014, 42(6): 10–13.  
 YANG HY, GOU TZ, SHUN DF. Distribution characteristics of selenium in agricultural products [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2014, 42(6): 10–13.
- [31] XU XM, LUO P, LI SH, *et al.* Distributions of heavy metals in rice and corn and their health risk assessment in Guizhou Province [J]. *Environ Contam Toxicol*, 2022, (5): 1–10.
- [32] TAI LT, QU MM, ZHU YX, *et al.* Zinc transporter5 and zinc transporter9 function synergistically in zinc/cadmium uptake(1) [J]. *Plant Physiol*, 2020, 183(3): 1235–1249.
- [33] TAKAHASHI R, ISHIMARU Y, SHIMO H, *et al.* The OsHMA2 transporter is involved in root-to-shoot translocation of Zn and Cd in rice [J]. *Plant Cell Environ*, 2012, 35(11): 1948–1957.
- [34] YAMAJI N, XIA JX, MITANI-UENO N, *et al.* Preferential delivery of zinc to developing tissues in rice is mediated by P-type heavy metal ATPase OsHMA2 [J]. *Plant Physiol*, 2013, 162(2): 927–939.
- [35] ZHEN S, HONG S, XU C, *et al.* Foliar application of Zn reduces Cd accumulation in grains of late rice by regulating the antioxidant system, enhancing Cd chelation onto cell wall of leaves, and inhibiting Cd translocation in rice [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 770: 145302.
- [36] CAI Y, XU W, WANG M, *et al.* Mechanisms and uncertainties of Zn supply on regulating rice Cd uptake [J]. *Environ Pollut*, 2019, 253(10): 959–965.
- [37] WANG CG, CHENG TT, LIU HT, *et al.* Nano-selenium controlled cadmium accumulation and improved photosynthesis in indica rice cultivated in lead and cadmium combined paddy soils [J]. *J Environ Sci*, 2021, 103(5): 336–346.
- [38] 倪莘然, 杨瑞东, 陈蓉, 等. 贵州丹寨—三都汞矿区土壤重金属和玉米 Se、Mo、Zn 含量及健康风险评估[J]. *地质论评*, 2020, 66: 1031–1042.  
 NI XR, YANG RD, CHEN R, *et al.* Health risk assessment of heavy metal and Se, Mo, Zn in the soil and maize in the Danzhai—Sandu mercury mining area, Guizhou [J]. *Geol Rev*, 2020, 66: 1031–1042.
- [39] 李军, 梁吉哲, 刘侯俊, 等. Cd 对不同品种水稻微量元素累积特性及其相关性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(3): 441–447.  
 LI J, LIANG JZ, LIU HJ, *et al.* Influence of Cd on microelements accumulation and their correlation in different rice cultivars of north-eastern China [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2012, 31(3): 441–447.
- [40] LIU J, LI K, XU J, *et al.* Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes [J]. *Field Crops Res*, 2003, 83(3): 271–281.
- [41] CHEN Y, WANGS, NAN Z, *et al.* Effect of fluoride and cadmium stress on the uptake and translocation of fluoride and cadmium and other mineral nutrition elements in radish in single element or co-taminated sierozem [J]. *Environ Exp Bot*, 2017, 134: 54–61.
- [42] LI Y, WANG S, PRETE D, *et al.* Accumulation and interaction of fluoride and cadmium in the soil-wheat plant system from the wastewater irrigated soil of an oasis region in northwest China [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 595: 344–351.
- [43] LI Y, WANG S, ZHANG Q, *et al.* Accumulation, interaction and fractionation of fluoride and cadmium in sierozem and oilseed rape (*Brassica napus* L.) in northwest China [J]. *Plant Phy Bioch*, 2018, 127: 457–468.
- [44] ZHANG YX, WU Y, SONG B, *et al.* Spatial distribution and main controlling factor of cadmium accumulation in agricultural soils in Guizhou, China [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127308.
- [45] 周浪, 张云霞, 徐启翀, 等. 铜仁市土壤-玉米重金属含量及其健康风险[J]. *环境化学*, 2021, 40(1): 213–222.  
 ZHOU L, ZHANG YX, XU QC, *et al.* Concentrations and health risk assessments of heavy metal contents in soil-corn system of Tongren, China [J]. *Environ Chem*, 2021, 40(1): 213–222.
- [46] 李丁, 王济, 宣斌, 等. 贵阳南部近郊蔬菜重金属污染状况及健康风险评估[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(11): 1362–1367, 1373.  
 LI D, WANG J, XUAN B, *et al.* Heavy metals pollution and health risk evaluation on of vegetables in southern suburbs of Guiyang, China [J]. *Environ Pollut Control*, 2019, 41(11): 1362–1367, 1373.
- [47] 何巧, 曹赵云, 张涵彤, 等. 我国部分市售富硒大米中硒含量与膳食暴露评估[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (3): 14–19.  
 HE Q, CAO ZY, ZHANG HT, *et al.* Selenium content in some selenium-enriched rice from Chinese market and its dietary exposure assessment [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, (3): 14–19.
- [48] 余志, 陈凤, 张军方, 等. 锌冶炼区菜地土壤和蔬菜重金属污染状况及风险评估[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 2086–2094.  
 YU Z, CHEN F, ZHANG JF, *et al.* Contamination and risk of heavy metals in soils and vegetables from zinc smelting area [J]. *China Environ Sci*, 2019, 39(5): 2086–2094.
- [49] 邵苏日嘎拉, 李永春, 周文辉, 等. 宁夏固原市原州区高氟地区氟对人体健康的影响[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6): 919–929.  
 TAI SRGL, LI YC, ZHOU WH, *et al.* Effect of fluorine on human health in high-fluorine areas in Yuanzhou district, Guyuan City, Ningxia autonomous region [J]. *Rock Mineral Anal*, 2021, 40(6): 919–929.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

## 作者简介

杨朝莲, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。  
 E-mail: 2316039417@qq.com

张清海, 博士, 教授, 主要研究方向为环境与食品安全。  
 E-mail: zhqh8@163.com