

湘江长沙段叶菜类蔬菜重金属富集规律及污染评价

Accumulation and pollution assessment of heavy-metal in vegetable
by Changsha section of Xiangjiang river

袁列江¹ 杨梦昕² 李萌立² 李忠海²

YUAN Lie-jiang¹ YANG Meng-xing² LI Meng-li² LI Zhong-hai²

(1. 湖南省产商品质量监督检验研究院, 湖南长沙 410007;

2. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

(1. Institute of Product Quality Supervision and Inspection of Hunan Province, Changsha, Hunan 410007, China;

2. School of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry
and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:为了解湘江长沙段叶菜类蔬菜 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的富集及污染情况,在沿岸采集 3 种叶菜类蔬菜(小白菜、红菜苔、雪里红)进行 Zn、Cu、Pb 和 Cd 含量分析。结果表明:叶菜类蔬菜中 4 种重金属积累量由大至小依次为:Zn>Cu>Pb>Cd;小白菜对 Cu、Pb 和 Cd 有较强的富集能力;采集样品中属于重度污染的占 26.67%;蔬菜中重金属含量与环境因素有显著相关性。

关键词:重金属;蔬菜;富集规律;污染评价

Abstract:To investigate the accumulation and pollution in Zn, Cu, Pb and Cd of the leaf vegetable by Changsha section of Xiangjiang River, three kinds of vegetable were collected and detected. The results showed that: the contents of these four heavy-metal elements in vegetable samples ranked from greatest to least was as follows: Zn>Cu>Pb>Cd; *Brassica chinensis* L. had strong accumulation ability in Cu, Pb and Cd; 26.67% samples were heavy contaminated.

Keywords: heavy-metal; vegetable; accumulation law; pollution assessment

湘江流域是湖南省工、农业的重要发展中心,与人们生活健康息息相关^[1]。现今湘江重金属污染仍是一个备受关注的话题。尽管目前对于湘江流域重金属污染情况已有一定的研究,但大部分是针对矿区周边的水稻、大豆等农作物展开^[2-8]的,对于湘江长沙段的研究仍不多见,尤其是在居民自主种植区域,缺乏对其作物安全性的统一监测,土壤及作物的安全性值得考究。

蔬菜是人们日常生活必不可少的食物之一,提供人体所

必须的多种维生素和矿物质。蔬菜质量直接影响人们身体健康,蔬菜中重金属含量也是评价蔬菜质量的重要指标。受到重金属污染的蔬菜作物其植株处于重金属胁迫环境中,使得作物光合作用速率和呼吸速率降低,合成酶作用下降,水解酶活力增强^[9],且大部分重金属能与植株体内许多酶产生螯合作用,破坏了酶的活性,从而影响蔬菜作物的生长^[10]。叶菜类蔬菜富集重金属能力高于根茎类和瓜果类^[11],因此对湘江长沙段叶菜类蔬菜展开重金属富集研究对长沙居民生活和饮食安全具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品制备与处理

为研究湘江长沙段叶菜类蔬菜重金属富集情况,于 2013 年至 2014 年对长沙湘江沿岸居民种植叶菜类蔬菜区域进行布点和采样,以湘府路大桥为起点,橘子洲大桥为终点,共选取沿岸 5 个面积较大的蔬菜种植区,由南往北定位分别为:暮云镇、洋湖湿地、猴子石大桥、中南大学新校区、牌楼口。每个种植区选取小白菜(*Brassica chinensis*)、红菜苔(*Brassica campestris* L. var. *purpurea* Bailey)、雪里红(*Brassica juncea* var. *multiceps*)这 3 种叶菜类蔬菜作为研究对象,所有蔬菜样品均采用多点混合法且整株手工采集,共采集蔬菜样品 150 个;在蔬菜种植地按 S 形采样法,多点混合成一个样品,共采集土壤样品 50 个,采集深度为耕作层 0~20 cm。所有蔬菜样品采集后先经自来水冲洗掉表面附着的泥土灰尘,再经超纯水洗净,晾干并于 70℃ 下烘干至恒重。取出后将蔬菜分根、茎、叶等部分进行粉碎、研磨,备用。

蔬菜样品用干法灰化进行预处理后,定容至 25 mL 容量瓶内,同时做试剂空白。

基金项目:国家科技支撑计划课题(编号:2012BAD29B05)

作者简介:袁列江(1973-),男,湖南省产商品质量监督检验研究院工程师,博士。E-mail: yuanliejiang@163.com

收稿日期:2014-08-26

土壤样品经自然风干后,除去土样中石块和动植物残体等异物,通过 2 mm 尼龙筛,混匀。用研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过 100 目尼龙筛,混匀后,参考 GB/T 17141—1997,用硝酸、氢氟酸和高氯酸进行湿法消解。

1.2 试剂与仪器

Zn、Cu、Cd、Pb 标准储备液:均为 1 000 μg/mL,国家标准物质中心;

硝酸、高氯酸、氢氟酸等:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

水:超纯水,电阻率>18.2 MΩ,本实验自制;

超纯水仪器:P20-W 型,国之源水专家厂;

原子吸收分光光度计:PinAAcle 900T 型,铂金埃尔默仪器有限公司;

电热板:DB-2 型,北京光明医疗仪器厂。

1.3 测定条件及方法

采用原子吸收分光光度计测定样品中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 4 种元素的含量。本试验所使用的容器均用稀硝酸浸泡过夜。

1.4 数据分析与评价方法

采用单因子污染指数和多因子综合污染指数法^[12]对蔬菜作物做重金属污染评价,计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \tag{1}$$

$$P_o = \sqrt{\frac{P_{i\max}^2 + P_{i\text{avg}}^2}{2}} \tag{2}$$

式中:

P_i ——农作物污染指数;

C_i ——农作物污染物 i 的实测浓度,mg/kg;

S_i ——农作物污染物 i 的评价标准,mg/kg;

P_o ——综合污染指数;

$P_{i\max}$ ——最大单项污染指数;

$P_{i\text{avg}}$ ——评价单项污染指数。

将 P_o 值划分为 4 个污染级别:非污染, $P_o \leq 1$;轻度污染, $1 < P_o \leq 2$;中度污染, $2 < P_o \leq 3$;重污染, $P_o \geq 3$ 。

富集系数是反映植物对重金属富集能力的强弱的指标,计算公式如下:

$$T_c = \frac{M_L}{M_R} \times 100\% \tag{3}$$

式中:

T_c ——农作物中重金属富集系数;

M_L ——农作物根茎叶中重金属含量,mg/kg;

M_R ——土壤中重金属含量,mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 不同采样点中土壤、灌溉水中重金属含量分布

通过单因素方差分析($P < 0.05$),锌、铜在中南大学新校区采样地中含量最高,分别高达 511.05,86.35 mg/kg,在暮云镇采样地中含量最低;铅、镉在洋湖湿地采样地中含量最

高,分别高达 141.70,27.29 mg/kg,铅在暮云镇采样地中含量最低,镉在暮云镇和猴子石大桥采样地含量无显著差异。与《土壤环境质量标准》相比,30%的土壤样品 Zn 含量超过 II 级标准限量 1.4~2.2 倍;全部土壤样品 Cd 含量超出标准限量,超出范围 13.8~91.3 倍;土壤中 Cu 和 Pb 均未超过《土壤环境质量标准》II 级标准限量,但有大部分样品不同程度地超出湖南省土壤相应元素背景值。除暮云镇外,其他采样点中 Cu 含量超出湖南省土壤 Cu 背景值 1.7~3.4 倍;所有采样点 Pb 超出湖南省土壤 Pb 背景值 1.2~5.2 倍。由此看出,研究区域均受到重金属不同程度的污染,其中以 Zn、Cd 较为严重。

表 1 土壤中重金属含量

Table 1 Heavy-metal content in soil ($n=10$)

采样点	Zn	Cu	Pb	Cd	
暮云镇	最小值/(mg·kg ⁻¹)	78.06	21.62	33.96	4.15
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	79.57	22.25	39.90	5.12
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	78.82	21.94	36.93	4.64
	标准差/(mg·kg ⁻¹)	1.07	0.45	4.20	0.69
	变异系数/%	1.36	2.06	11.38	14.78
洋湖湿地	最小值/(mg·kg ⁻¹)	337.86	52.22	140.90	27.19
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	340.76	54.42	142.50	27.39
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	339.31	53.32	141.70	27.29
	标准差/(mg·kg ⁻¹)	2.05	1.55	1.13	0.14
	变异系数/%	0.60	2.92	0.80	0.52
猴子石大桥	最小值/(mg·kg ⁻¹)	229.40	42.35	73.73	4.29
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	232.00	42.51	75.12	4.37
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	230.70	42.43	74.43	4.33
	标准差/(mg·kg ⁻¹)	1.84	0.11	0.98	0.05
	变异系数/%	0.80	0.27	1.32	1.26
中南大学新校区	最小值/(mg·kg ⁻¹)	546.80	85.76	91.46	13.20
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	555.30	86.94	92.46	13.32
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	551.05	86.35	91.96	13.26
	标准差/(mg·kg ⁻¹)	6.01	0.83	0.70	0.09
	变异系数/%	1.09	0.97	0.77	0.68
牌楼口	最小值/(mg·kg ⁻¹)	458.09	57.23	123.67	16.34
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	473.86	59.07	142.37	16.57
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	465.97	58.15	133.02	16.45
	标准差/(mg·kg ⁻¹)	11.15	1.30	13.23	0.16
	变异系数/%	2.39	2.24	9.94	0.98
《土壤环境质量标准》II 级标准/(mg·kg ⁻¹)	250	100	300	0.3	
湖南省土壤环境背景值 ^[13] /(mg·kg ⁻¹)	88.60	25.40	27.30	0.08	

由表 2 可知,每个采样点灌溉水中重金属含量存在一定

差异,这对不同区域的蔬菜重金属积累或存在影响。但灌溉水样品中 Zn、Cu、Pb 和 Cd 含量较微量,均低于 GB 5084—2005 中农田灌溉用水相应污染物限量值,总体看来,研究区域中灌溉水水质较好,适用于农田灌溉。

表 2 灌溉水中重金属含量[†]

Table 2 Heavy metal content of irrigation water ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

采样点	Zn	Cu	Pb	Cd
暮云镇	1.373	0.503	0.033	0.019
洋湖湿地	3.326	7.186	nd	nd
猴子石大桥	18.398	3.730	nd	0.038
中南大学新校区	2.222	5.982	0.052	0.068
牌楼口	Nd	7.667	0.132	nd
GB 5084—2005	$\leq 2\ 000$	$\leq 1\ 000$	≤ 200	≤ 10

[†] nd 为未检出。

2.2 叶菜类蔬菜作物重金属分布规律

就不同采样点所分析的叶菜类蔬菜来看,各组织中重金属含量有很大差异(见图 1~4)。Zn、Cu、Pb 和 Cd 在蔬菜根中含量平均范围为 5.34~112.34,0.820~11.578,0.32~5.85,0.14~1.27 mg/kg,在蔬菜茎叶中含量平均范围为

2.31~80.75,0.65~9.11,0.11~1.72,0.041~0.432 mg/kg。蔬菜样品中,4 种重金属含量浓度依次为:Zn>Cu>Pb>Cd,Zn、Cu 属于蔬菜作物常见微量元素,故含量会相对较高;不同叶菜类蔬菜作物,根系中重金属含量均高于同种蔬菜茎叶中相应金属含量。这是由于大部分蔬菜作物中不同组织吸收积累重金属能力有所差异,其规律为:吸收器官>输导器官和同化器官>繁殖器官^[14],农作物根系部分属吸收器官^[15],故积累能力比茎叶组织强;并且有试验表明:作物非食用部分积累重金属能力大于可食用部分^[16],而叶菜类蔬菜根茎组织为其可食部位,故积累能力较根系部分弱。

2.3 不同种类的叶菜类蔬菜重金属富集情况比较

由表 3 可知,不同重金属在 3 种蔬菜中富集能力有所差异,且呈现相似富集规律,4 种重金属在红菜苔、小白菜和雪里红这 3 种叶菜类蔬菜中平均富集能力依次为 Zn>Cu>Cd>Pb,且 Pb 在蔬菜中的积蓄能力与 Zn、Cu 和 Cd 有显著差异,明显偏低,说明 Pb 在蔬菜—土壤系统中移动性较弱。这是因为 Pb 在进入土壤后易与土壤中的有机物和矿物质相结合,形成难溶性物质,使得 Pb 积累在土壤表层(见表 1)。在进入植物组织后,又会大部分集中于农作物根部,难以向茎、叶迁移^[17,18]。Cd 虽然在土壤和蔬菜作物中含量均相对较

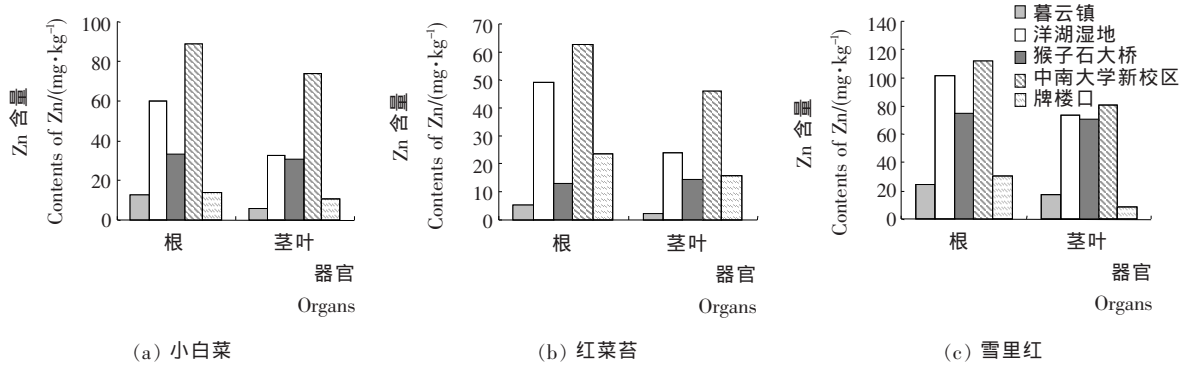


图 1 湘江长沙段不同采样点蔬菜作物各组织中 Zn 的平均值

Figure 1 Contents of Zn in different parts of vegetables by Changsha section in Xiangjiang River

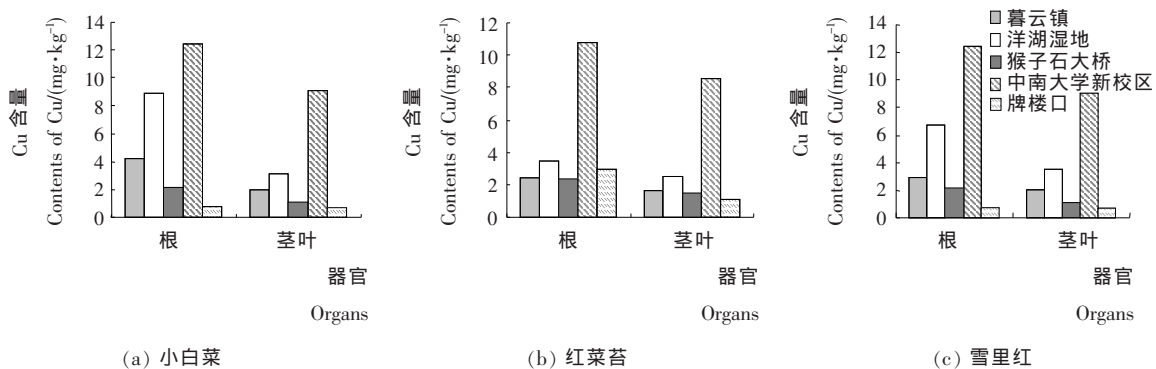


图 2 湘江长沙段不同采样点蔬菜作物各组织中 Cu 的平均值

Figure 2 Contents of Cu in different parts of vegetables by Changsha section in Xiangjiang River

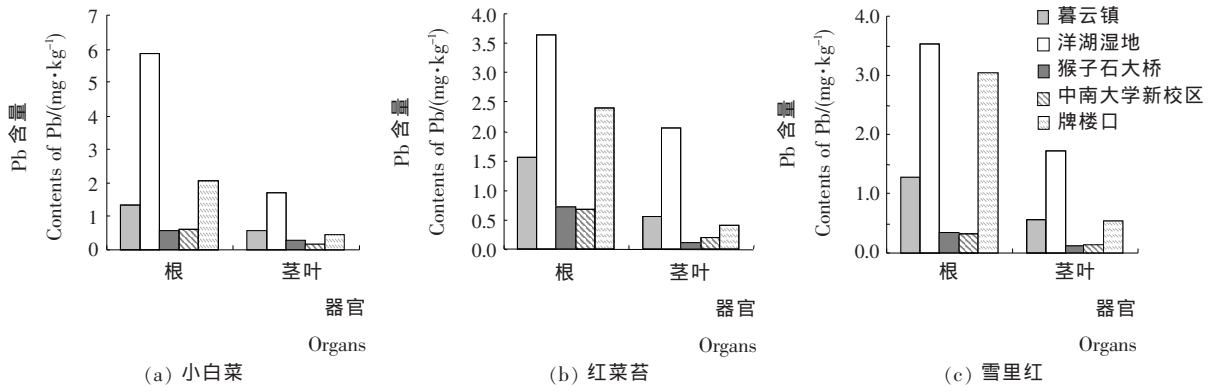


图 3 湘江长沙段不同采样点蔬菜作物各组织中 Pb 的平均值

Figure 3 Contents of Pb in different parts of vegetables by Changsha section in Xiangjiang River

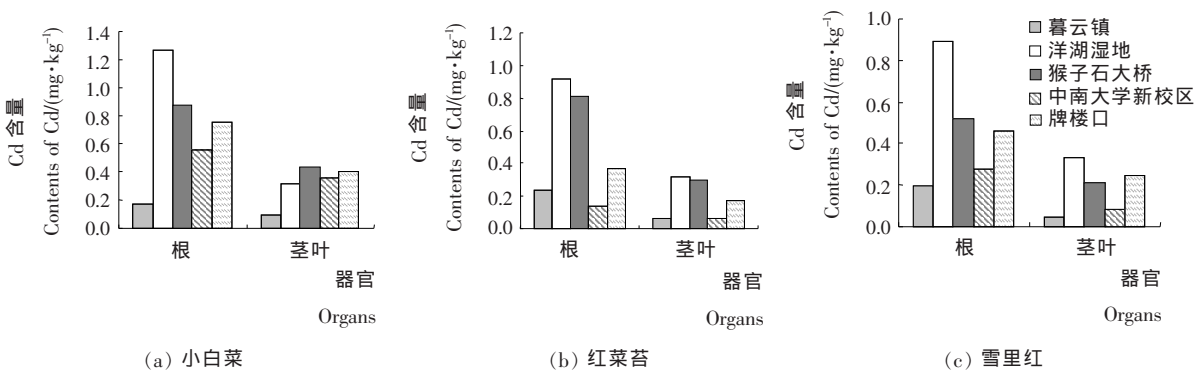


图 4 湘江长沙段不同采样点蔬菜作物各组织中 Cd 的平均值

Figure 4 Contents of Cd in different parts of vegetables by Changsha section in Xiangjiang River

表 3 重金属在蔬菜中富集系数

Table 3 Enrichment coefficient of heavy metal in vegetables (n=50)

蔬菜	Zn	Cu	Pb	Cd	
红菜苔	均值/%	7.14	6.83	1.40	4.13
	标准差	3.01	3.28	1.03	4.91
	极小值/%	4.19	3.50	0.47	0.76
	极大值/%	10.80	11.17	2.88	12.77
小白菜	均值/%	11.41	8.60	1.44	5.56
	标准差	4.97	5.70	1.11	5.32
	极小值/%	2.71	1.26	0.42	2.86
	极大值/%	14.76	14.20	2.67	15.07
雪里红	均值/%	20.82	7.82	1.18	3.63
	标准差	11.31	4.61	0.99	2.82
	极小值/%	2.71	1.26	0.25	1.37
	极大值/%	31.60	11.74	2.51	8.49

低,但其在蔬菜中有较强的富集能力,且采样地土壤均为酸性土壤,Cd在偏酸性土壤中溶解度增大,使其富集能力增强,该结果与相关文献^[2,19-21]报道相类似。Zn、Cu在蔬菜中

富集能力强可能是由于在蔬菜作物生长过程需要这两种微量元素,且其为叶绿体组成元素,在光合作用较强的叶菜类蔬菜中会有较大的积累和较强的富集。

不同种类蔬菜对于重金属富集能力不同。Zn在3种蔬菜中富集能力依次为:雪里红>小白菜>红菜苔;Cu富集能力依次为:小白菜>雪里红>红菜苔;Pb、Cd富集能力依次为:小白菜>红菜苔>雪里红,说明小白菜对于Pb、Cd这种危害较大的重金属元素有较强的积累能力,受Cu、Pb和Cd污染的地域应注意减少小白菜的种植。以上规律与蔬菜作物中相应元素积累量大小规律相类似,说明不同蔬菜对同种重金属的富集能力在其含量上有所体现。

2.4 叶菜类蔬菜可食部分污染评价

通过单因子污染指数和尼梅罗综合污染指数^[12]对样品数据做了污染评价,红菜苔可食部分中Zn、Cu、Pb和Cd合格率分别62.3%,100.0%,41.5%,57.4%;小白菜可食部分中Zn、Cu、Pb和Cd合格率分别为43.2%,100.0%,39.6%,19.3%;雪里红可食部分中Zn、Cu、Pb和Cd合格率分别为36.3%,100.0%,37.5%,43.4%。综合污染指数范围为1.12~5.14,其中有60%属于轻度污染,13.33%属于中度污染,重度污染达26.67%。污染指数最高的是洋湖湿地的红菜苔,且在洋湖湿地所采集的三类蔬菜样品均为重度污染,

说明该区域叶菜类蔬菜已受到重金属严重污染,应采取适当防治措施。

2.5 叶菜类蔬菜与环境因素相关性分析

对叶菜类蔬菜与环境因素的进一步分析,得知不同叶菜类蔬菜中重金属含量与种植土壤及灌溉水中重金属含量存在一定的相关性(见表 4)。此外,3 种不同蔬菜间重金属含量呈显著相关,该现象说明在同一种植区中,不同种类的叶菜类蔬菜重金属积累情况与该种植区的土壤和灌溉水中重金属积累情况呈相似的变化趋势。而由前面讨论可知,灌溉水中重金属含量较低,符合农田灌溉要求,故研究区域中的蔬菜重金属积累主要受到土壤的影响。由此可知,对湘江长沙段蔬菜作物的重金属治理应从该区域土壤的重金属治理入手。

表 4 叶菜类蔬菜、土壤及灌溉水中重金属含量的相关性分析[†]

Table 4 Correlation coefficient of heavy metals in vegetables, soil and water

样品	红菜苔	小白菜	雪里红	土壤	灌溉水
红菜苔	1	0.965**	0.983**	0.770**	0.511*
小白菜		1	0.982**	0.704**	0.477**
雪里红			1	0.723**	0.529*
土壤				1	0.242
灌溉水					1

[†] **表示在 0.01 水平(双侧)时显著相关; *表示在 0.05 水平(双侧)时显著相关。

3 结论

(1) 研究区域土壤均受到重金属不同程度的污染,其中以 Zn、Cd 较严重;灌溉水质量较好,适于农田灌溉。

(2) 叶菜类蔬菜中不同重金属含量有很大差异,浓度依次为:Zn>Cu>Pb>Cd;不同组织重金属含量分布为:根系>茎叶。4 种重金属在红菜苔、小白菜和雪里红这 3 种叶菜类蔬菜中平均富集能力依次为 Zn>Cu>Cd>Pb,小白菜对于 Cu、Pb 和 Cd 有较强的积累能力,受 Cu、Pb 和 Cd 污染的地域应注意减少小白菜的种植。

(3) 综合污染指数表明:采集样品均受到不同程度的污染,污染指数最高的是洋湖湿地的红菜苔,且在洋湖湿地所采集的三类蔬菜样品均为重度污染,说明该区域叶菜类蔬菜已受到重金属严重污染,应采取适当防治措施。

(4) 不同种类的叶菜类蔬菜中重金属富集情况与环境中土壤、灌溉水中重金属含量呈现不同程度的相关性,其中受土壤影响较大,故湘江长沙段农作物重金属治理需重视该区域土壤的重金属治理。

参考文献

1 杨梦昕,付湘晋,李忠海,等. 湘江流域重金属污染情况及其对食

物链的影响[J]. 食品与机械,2014,30(5):103~106.
 2 王凯荣,陈朝明,龚惠群,等. 镉污染农田农业生态整治与安全高效利用模式[J]. 中国环境科学,1998,18(2):97~101.
 3 郭朝晖,肖细元,陈同斌,等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报,2008,63(1):3~11.
 4 雷鸣,曾敏,郑袁明,等. 湖南采矿业和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报,2008,28(6):1 212~1 220.
 5 戴塔根,刘星辉,童潜明. 湖南浏阳七宝山矿区宝山河不同时期环境污染对比研究[J]. 矿冶工程,2005,25(6):9~13.
 6 周航,曾敏,刘俊,等. 湖南 4 个典型工矿区大豆种植土壤 Pb、Cd、Zn 污染调查与评价[J]. 农业环境科学学报,2011(3):476~481.
 7 王素燕,黄志宏. ICP-AES 测定茶叶及土壤中铜和铅[J]. 食品与机械,2010,26(1):64~66.
 8 王素燕,朱凡,梁小翠. 长沙市 4 种蔬菜中 As 和 Hg 的污染分析与评价[J]. 食品与机械,2013,29(4):166~169.
 9 潘瑞焯,董思得. 植物生理学[M]. 第三版. 北京:高等教育出版社,1993:1 318~3 421.
 10 梁称福,陈正法,刘明月. 蔬菜重金属污染研究进展[J]. 湖南农业科学,2002(4):45~48.
 11 赵勇,李红娟,魏婷婷,等. 土壤、蔬菜的铅污染相关性分析及土壤铅污染阈值研究[J]. 中国生态农业学报,2008(4):843~847.
 12 童贯和,陈锦云,刘天骄,等. 腐熟油菜秸秆、煤矸石组合的栽培基质重金属污染及蔬菜安全评价[J]. 中国生态农业学报,2011,19(3):661~667.
 13 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
 14 刘金林,周秀佳. 谷物、蔬菜对铅、镉、锌、铜吸收与富集的研究[J]. 华东师范大学学报(自然科学版),1986(4):101~107.
 15 娄庭,杨丽娟. 土壤重金属的生物有效性及对植物的毒害作用[J]. 吉林农业科学,2009,34(5):28~32.
 16 杨海菊. 农作物富集土壤重金属的规律及其运用[J]. 绿色科技,2011(4):162~164.
 17 李兵. 土壤中重金属的污染与危害[J]. 金属世界,2005(5):43.53.
 18 Li Zhi-yuan, Ma Zong-wei, Tsering Jan van der Kuijp, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014(9):468~469,843~853.
 19 曾清如,杨仁斌,铁柏青,等. 郴县东西河流域重金属污染农田的防治技术和生态利用模式[J]. 农业环境保护,2002,21(5):428~431.
 20 Wang Yan-chun, Qiao Min, Liu Yun-xia, et al. Health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from wastewater irrigated area, Beijing-Tianjin city cluster, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012,24(4):690~698.
 21 Wang Li-xia, Guo Zhao-hui, Xiao Xi-yuan, et al. Heavy metal pollution of soils and vegetables in the midstream and downstream of the Xiangjiang river, Hunan province[J]. Journal of Geographical Sciences, 2008, 18(3):353~362.