

三峡库区根茎类蔬菜中重金属含量分析及评价

Analysis and evaluation on heavy metal content of root vegetables in three gorges reservoir

秦隆兵 李祖祥 杨玉荣

QIN Long-bing Li Zu-xiang YANG Yu-rong

向艳君 侯天鹏 唐华丽

XIANG Yan-jun GOU Tian-peng TANG Hua-li

(重庆三峡学院生命科学与工程学院, 重庆 404000)

(School of Life Science and Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

摘要:为评价蔬菜重金属污染状况和安全水平,采用微波消解—火焰原子吸收分光光度法对三峡库区腹地 6 种根茎类蔬菜进行检测,根据食品卫生标准限值计算单项污染指数和综合污染指数评价蔬菜 Pb、Cd、As、Sn、Cu 和 Cr 等的污染状况。结果表明,三峡库区市售部分根茎类蔬菜中存在重金属 As、Sn 和 Cr 含量超标现象,其超标率分别为 27.08%, 12.50%, 8.33%;单项污染指数表明,As 对胡萝卜、Cr 对胡萝卜和白萝卜的污染均处于警戒级,尚在可控范围之内;As 对白萝卜和莲藕有轻度污染;而 Cr 和 Sn 对莲藕的污染较为严重。综合污染指数表明,6 种根茎类蔬菜中土豆、红薯、胡萝卜和莴笋未受污染;白萝卜受到轻度污染;而莲藕受到了重金属的重度污染。

关键词:三峡库区;蔬菜;根茎类;重金属;污染;评价

Abstract: In order to evaluate the heavy metal contamination and the safe levels of vegetables, Six root vegetables in hinterland of reservoir area were detected by microwave digestion-flame atomic absorption spectrophotometer, the pollution of Pb, Cd, As, Sn, Cu and Cr in vegetables was evaluated by single pollution index and comprehensive pollution index. The result showed that the content of As, Sn and Cr in root vegetables on selling exceeded the standard, and were over the standard 27.08%, 12.50% and 8.33%, respectively. Single pollution index showed that as in carrot, Cr in carrot and radish were in the warning level, still in controlled range. Light pollution of as to radish and lotus, and severe pollution of Cr, Sn to lotus. Comprehensive pollution index showed that potato, sweet potato, carrot and asparagus lettuce were not contaminated, radish was light pollu-

ted and lotus was severe polluted by heavy metal.

Keywords: three gorges reservoir; vegetables; root; heavy metal; pollution; evaluation

三峡库区腹地水土资源丰富、气候适宜,各类蔬菜均有种植^[1]。近年来,工业化和城镇化进程的加快使得工业“三废”的无节制排放以及生活垃圾的无序堆放现象十分严重^[2],大量含重金属的污染物进入环境中,有毒重金属通过大气、水体以及土壤被蔬菜作物吸收并富集。长期食用被污染的蔬菜具有健康风险^[3,4]。为了探索三峡库区腹地重金属污染的危害效应,采集 6 种根茎类蔬菜样品,分析其中 Pb、Cd、As、Sn、Cu、Cr 等元素含量,对其结果进行分析评价,旨在为三峡库区水土环境污染防治及人群健康安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蔬菜样品:共计 6 种(分别是土豆、红薯、胡萝卜、莲藕、白萝卜和莴笋)48 件样品,分别来自三峡库区腹地万州区 4 个农贸市场,各市场采集各种样品 2 件。将鲜菜可食部分用去离子水反复冲洗干净,晾干后切碎,盛于洁净的托盘放入烘箱中,70℃下烘干至恒重,样品经粉碎机粉碎、过筛后装入塑料袋密闭冷藏保存。

各重金属标准品:纯度>99%,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

硝酸、盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

双蒸水、去离子水:本实验室自制。

1.2 仪器与设备

原子吸收分光光度计:AA-6300 型,日本岛津公司;

基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(编号:KJ1401012)

作者简介:秦隆兵(1991—),男,重庆三峡学院在读本科生。

E-mail: 243342263@qq.com

通讯作者:唐华丽

收稿日期:2015-01-15

微波消解仪:Anton Paar Multiwave 3000 型,奥地利安东帕(中国)有限公司;

冷冻干燥器:FD-1A-50 型,上海比朗仪器有限公司;

分析天平:CPA223S 型,北京赛多利斯仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品消解 准确称取 0.6 g 样品置于微波消解管中,加入一定量的浓硝酸和浓盐酸(6∶1),将消解管置于微波消解仪中,按表 1 的条件启动消解程序,消解结束后待样品冷至室温,将消化管置于通风橱排酸 3~4 h,后将澄清消化液用 1%硝酸溶液定容至 25 mL 容量瓶中备用。

1.3.2 检测方法

(1) 标准曲线的制作:将 Pb、Cd、As、Sn、Cu、Cr 系列标

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave digestion

步骤	功率/W	爬坡时间/min	保持时间/min	风扇强度
1	240	5	5	1
2	500	5	10	1
3	0	0	15	3

准品配制成浓度为 1 000 μg/mL 的母液,稀释后分别于原子吸收分光光度计测定,绘制标准曲线,各元素标准溶液浓度及工作方程见表 2。

(2) 样品测定:利用原子吸收分光光度法对消解后样液中的重金属含量进行检测^[5-7],仪器工作条件见表 3。

表 2 标准溶液浓度及工作方程

Table 2 The concentration of standard solutions and the equation of curve

元素	标准溶液浓度/(μg·mL ⁻¹)					工作方程	相关系数
Pb	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	$y=0.043\ 0x+0.005\ 3$	0.999 8
Cd	0.0	0.1	0.2	0.4	0.8	$y=0.262\ 4x+0.001\ 1$	0.999 9
As	0.0	10.0	30.0	50.0	80.0	$y=-0.032\ 6x^2+0.030x+0.004\ 9$	0.999 2
Sn	0.0	10.0	30.0	50.0	80.0	$y=0.007\ 7x+0.000\ 6$	0.998 7
Cu	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	$y=0.187\ 2x+0.088\ 8$	0.999 8
Cr	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	$y=0.183\ 6x-0.104\ 8$	0.999 7

表 3 仪器工作参数

Table 3 The working parameters of instrument

元素	波长/ nm	光谱带宽/ nm	灯电流/ mA	负高压/ V	燃烧器高度/ mm	燃气流量/ (mL·min ⁻¹)
Pb	283.3	0.7	10	386.5	7.0	2 000
Cd	228.8	0.7	8	300.0	7.0	1 800
As	193.7	0.2	12	280.0	15.0	3 700
Sn	286.3	0.7	10	388.5	8.0	3 000
Cu	324.8	0.7	6	323.5	7.0	1 800
Cr	357.9	0.7	10	331.0	8.0	2 800

1.4 检测结果的评价

1.4.1 评价标准 蔬菜中 Pb、Cd、As、Sn、Cu、Cr 含量评价标准参照 GB 2762—2012 以及 GB/T 5009.13—2003 进行,见表 4。

1.4.2 评价方法

(1) 单项污染指数法:采用单项污染指数描述蔬菜中重金属受污染的程度,其表达式见式(1)。

$$Pi=\frac{Ci}{Si}$$

(1)

式中:

Pi——蔬菜中重金属 i 的污染指数;

Ci——蔬菜中重金属 i 的实测值,mg/kg;

表 4 蔬菜中重金属元素的最高允许限量

Table 4 The maximum allowable limit of heavy metals in vegetables

元素	最高允许限量(鲜重)/ (mg·kg ⁻¹)	标准和代号
Pb	≤0.3(球茎蔬菜)	GB 2762—2012
Cd	≤0.1(根茎类蔬菜)	GB 2762—2012
As	≤0.05	GB 2762—2012
Sn	≤0.05	GB 2762—2012
Cu	≤10	GB/T 5009.13—2003
Cr	≤0.5	GB 2762—2012

Si ——蔬菜中重金属 i 的限量标准值(见表 4), mg/kg 。

(2) 综合污染指数法^[8]: Pi 在评价某单一重金属对蔬菜的污染程度方面具有一定的优势,但其在综合反映某一区域蔬菜的总体污染状况方面存在一定的局限,为全面反映各重金属对三峡库区根茎类蔬菜的不同作用,突出高浓度重金属元素对蔬菜质量的影响,引入综合污染指数反映污染较重的重金属的作用。其表达式见式(2)。

$$P=\sqrt{\frac{P_{i_{\max}}^2+P_{i_{\text{ave}}}^2}{2}}$$

(2)

式中:

P ——质量综合指数;

$P_{i_{\max}}$ ——蔬菜中重金属元素 i 所有单项污染指数的最大值;

$P_{i_{\text{ave}}}$ ——蔬菜中重金属元素 i 所有单项污染指数的平均值。

(3) 最大超标倍数的计算:按式(3)进行。

$$N=\frac{Ci_{\max}}{Si}$$

(3)

式中:

N ——某金属在蔬菜样品中的最大超标倍数;

$Ci_{\max}$ ——蔬菜中重金属 i 的实测最大值, mg/kg ;

Si ——蔬菜中重金属 i 的限量标准值(见表 4), mg/kg 。

(4) 蔬菜评价方法和标准:采用单项污染指数和综合污染指数法对蔬菜重金属污染程度进行分级与评价,蔬菜质量分级标准详见表 5。

表 5 蔬菜质量分级标准

Table 5 Grading standard of vegetables quality

等级	综合污染指数	污染程度	污染水平
1	$P\leqslant 0.7$	安全	清洁
2	$0.7<P\leqslant 1$	警戒级	尚清洁
3	$1<P\leqslant 2$	轻度污染	开始受到污染
4	$2<P\leqslant 3$	中度污染	受到中度污染
5	$P>3$	重度污染	受污染已相当严重

表 7 三峡库区 6 种根茎蔬菜中重金属污染状况

Table 7 The pollution of heavy metals in six kinds of root vegetables in three gorges reservoir

蔬菜 名称	单项污染指数						综合污 染指数	污染 程度
	Pb	Cd	As	Sn	Cu	Cr		
土豆	0.060	0.423	0.038	0.116	0.194	0.164	0.321	安全
红薯	0.552	0.097	0.502	0.008	0.047	0.533	0.441	安全
胡萝卜	0.397	0.005	0.728	0.192	0.047	0.868	0.668	安全
莲藕	0.534	0.066	1.118	4.057	0.050	4.307	3.271	重污染
白萝卜	0.338	0.050	1.113	0.470	0.470	0.818	0.876	警戒级
莴笋	0.242	0.081	0.190	0.386	0.049	0.054	0.297	安全

2 结果与分析

2.1 蔬菜中重金属含量分析

对三峡库区根茎类蔬菜中重金属含量进行分析,结果表明各重金属含量差异较大,所检测样品中 Pb、Cd、As、Sn、Cu、Cr 各金属含量范围及平均值见表 6。根据表 4 的标准计算金属超标率及最大超标倍数,由超标率可知三峡库区根茎蔬菜中存在重金属 As、Sn 和 Cr 的污染;其中 As 的超标率为 27.08%,最大超标倍数为 3.27;Sn 的超标率为 12.50%,最大超标倍数为 16;Cr 的超标率为 8.33%,最大超标倍数为 12.42。

表 6 三峡库区根茎类蔬菜中重金属含量状况

Table 6 The content of heavy metals in root vegetables in three gorges reservoir

项目	含量范围/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	超标率/ %	最大超标 倍数
Pb	0.000 0~0.252 1	0.142	0.00	—
Cd	0.000 4~0.010 8	0.007	0.00	—
As	0.000 0~0.163 5	0.085	27.08	3.27
Sn	0.000 0~0.800 1	0.343	12.50	16.00
Cu	0.458 8~0.502 5	0.485	0.00	—
Cr	0.001 6~6.213 6	0.371	8.33	12.42

2.2 蔬菜中重金属污染状况评价结果

对三峡库区根茎类蔬菜中重金属污染程度的评价结果见表 7。由各重金属对蔬菜的综合污染指数可知,采集的三峡库区 6 种根茎类蔬菜中,土豆、红薯、胡萝卜和莴笋均未受到污染,其中胡萝卜中 As 和 Cr 的单项污染指数均处于 0.7 和 1.0 之间,说明胡萝卜被 As 和 Cr 污染的程度处于警戒级;白萝卜中 As 的单项污染指数处于 1.0 和 2.0 之间,Cr 的单项污染指数为 0.818,说明白萝卜被 As 轻度污染,被 Cr 污染处于警戒级,白萝卜中各金属的综合污染指数介于 0.7 和 1.0 之间,说明白萝卜受重金属的污染处于警戒级。

莲藕中各金属的单项污染指数表明其受到 Cr 和 Sn 的污染较为严重,同时还受到 As 的轻度污染;综合污染指数大于 3,表明莲藕受到的污染最为严重,属于重度污染。这可能跟莲藕的生长环境有关,三峡库区万州段化工厂较多,且莲藕生长在池塘底泥中,由于底泥对重金属等污染物具有一定的累积和富集作用,可能使莲藕比其他蔬菜具有更高的污染风险^[9]。

3 结论和讨论

(1) 三峡库区市售部分根茎类蔬菜中存在重金属 As、Sn 和 Cr 含量超标现象,其超标率分别为 27.08%,12.50%,8.33%,最大超标倍数分别为 3.27,16.00,12.42。单项污染指数表明,As 对胡萝卜、Cr 对胡萝卜和白萝卜的污染均处于警戒级,尚在可控范围之内;As 对白萝卜和莲藕有轻度污染;而 Cr 和 Sn 对莲藕的污染较为严重。综合污染指数表明,采集的 6 种根茎蔬菜中,土豆、红薯、胡萝卜和莴笋未受污染;白萝卜受到轻度污染;而莲藕受到了重金属的重度污染。

(2) 本研究结果表明三峡库区腹地部分市售蔬菜重金属含量超标,存在安全隐患,但由于采样范围局限,研究结果无法对三峡库区种植蔬菜重金属污染情况以及居民食用蔬菜的安全性进行系统评价。进一步研究需考查库区不同地域种植蔬菜的重金属含量水平,同时检测相应地域土壤以及水样的重金属污染情况,发现不同地域土壤、水质与蔬菜之间重金属污染的相关性,从而为库区居民安全食用蔬菜提供参考,保障人体健康。

参考文献

1 赖亚兰. 重庆三峡库区高效生态农业可持续发展模式与机制研究

(上接第 15 页)

类型,因此可能会低估了清香型大曲的细菌多样性。后期的研究将结合高通量测序技术,以进一步确定以上大曲内的细菌群落组成信息,并有目的的针对清香型大曲的主要细菌类群进行分离、纯化和发酵机理的相关研究,以弄清其在清香型白酒固态发酵中的具体作用。

参考文献

1 赵景龙. 浅谈清香型酒三种大曲的差异性[J]. 酿酒, 2000(5): 43~44.
2 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2013.
3 都立辉, 刘芳. 16S rRNA 基因在细菌菌种鉴定中的应用[J]. 乳业科学与技术, 2006(5): 207~209.
4 张守印, 郭学青, 李振军, 等. 16S rRNA 基因克隆文库用于菌群分析的效能研究和评论[J]. 第三军医大学学报, 2008, 30(16): 1 549~1 552.
5 胡佳, 邓斌, 张学文. 浓香型白酒曲药中细菌组成及系统学分析[J]. 酿酒科技, 2007(5): 17~19.
6 陈希, 沈锡权, 翁佩芳, 等. 应用 16S rDNA 克隆文库法分析雪菜低盐腌制过程微生物群落的多样性[J]. 中国食品学报, 2012, 12(7): 205~210.
7 窦娜莎, 王琳. 16S rDNA 克隆文库法分析 Biostyr 曝气生物滤

[D]. 重庆:西南大学, 2001.
2 刘元. 三峡库区蔬菜生产存在的问题及对策[J]. 现代经济信息, 2009(18):10~12.
3 Luo Chun-ling, Liu Chuan-ping, Wang Yan, et al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011 (186): 481~490.
4 Akan J C, Abdulrahman F I, Ogugbuaja V O, et al. Heavy metals and anion levels in some samples of vegetable grown within the vicinity of challawa industrial area, kano state, nigeria[J]. American Journal of Applied Sciences, 2009, 6(3): 534~542.
5 Huang Biao, Shi Xue-zheng, Yu Dong-sheng, et al. Environmental assessment of small-scale vegetable farming systems in peri-urban areas of the yangtze river delta region, China[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2006(112): 391~402.
6 Zhu Fang-kun, Fan Wen-xiu, Wang Xue-jing, et al. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetables oils consumed in China[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011(49): 3 081~3 085.
7 Fang Shi-bo, Hu Hao, Sun Wan-chun, et al. Spatial variations of heavy metals in the soils of vegetable-growing land along urban-rural gradient of Nanjing, China[J]. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2011(8): 1 805~1 816.
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):166~170.
9 胡文勇, 马陶武, 易浪波, 等. 受污藕塘中莲藕对重金属的生物富集特征[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(3):229~231.

池处理城市污水的细菌多样性研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(10):2 117~2 124.
8 黄晟, 陈旸, 潘雪莲, 等. 甘肃西峰黄土中细菌 16S rDNA 文库的构建与组成初步分析[J]. 高校地质学报, 2012, 18(4): 765~772.
9 吴谋成. 食品分析与感官评定[M]. 北京:中国农业出版社, 2002.
10 叶光斌, 董瑞丽, 王彩虹, 等. 基于免培养法的中高温大曲细菌群落结构研究[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(8): 333~336.
11 Delong E F. Archaea in coastal marine environments[J]. Proc. Natl Acad Sci. USA, 1992, 89(12): 5 685~5 689.
12 叶光斌, 罗惠波, 杨晓东, 等. 基于免培养法研究泸州地区浓香型白酒窖泥原核微生物群落结构[J]. 食品科学, 2013, 34(17): 176~181.
13 叶光斌, 王风平, 肖湘. 东太平洋中国多金属结核区锰结核样品中微生物群落结构的研究[J]. 台湾海峡, 2010, 29(2): 218~227.
14 周恒刚. 制曲热能[J]. 酿酒科技, 2004(5): 35~37.
15 胡承, 郭捷锋, 沈才洪, 等. 浓香型(泸型)大曲的研究及其应用[J]. 酿酒科技, 2004(1): 33~36.
16 潘勤春, 孟镇, 钟其顶, 等. 汾酒大曲细菌群落结构的 PCR—DGGE 分析[J]. 酿酒科技, 2011(6): 95~99.
17 高亦豹. PCR—DGGE 研究中国白酒大曲中微生物群落结构 [D]. 无锡: 江南大学, 2010.
18 Zhang X, Zhao J, Du X. Barcoded pyrosequencing analysis of the bacterial community of Daqu for light-flavour Chinese liquor [J]. Letters in Applied Microbiology, 2014, 58(6): 549~555.