

广东东莞地区土壤-蔬菜系统重金属分布与富集特性分析*

窦磊, 马瑾, 周永章, 李勇, 安燕飞, 张澄博
(中山大学地球科学系//地球环境与地球资源研究中心, 广东 广州 510275)

摘要: 对东莞地区常见的7种叶菜类蔬菜及其相应的土壤样品中 Cu、Zn、Cr、Ni、Pb 等重金属元素的全量和稀盐酸可提取态进行了分析。结果表明, 蔬菜存在明显的 Pb、Ni 超标问题, 超标率分别为 20.9%、7%, Cu、Zn 含量较低, 均没超出食品卫生标准限值。蔬菜重金属含量与土壤重金属总量和可提取态重金属含量均无显著的相关性, 但基于可提取态含量的富集系数与蔬菜重金属含量具有显著相关性。因此, 在评价土壤重金属污染对作物的影响时, 仅仅用土壤重金属可提取态含量仍不足以有效反映土壤污染的生态危害性。不同品种蔬菜对同一重金属元素的富集不尽相同, 总体而言, 叶菜类蔬菜对金属元素的富集具有较强的选择性, 对 Cr 的富集能力最强, 其次为 Zn、Cu、Ni, Pb 最弱。但因土壤中 Cr、Zn、Cu 的可提取态含量及可提取态系数均较低, 故作物未出现超标, 蔬菜中 Pb 含量超标的成因较为复杂, 以大气污染为主要来源。

关键词: 土壤; 蔬菜; 重金属; 生物有效性; 富集系数

中图分类号: X171 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 01-0098-05

重金属在土壤中的积累, 不仅直接影响土壤理化性状、降低土壤生物活性、阻碍养分有效供给, 而且通过食物链被植物、动物数十倍的富集, 通过多种途径直接或间接地威胁人类安全和健康^[1-2]。目前关于土壤-农作物系统中重金属的研究已经很多^[3-5], 并从土壤重金属全量及“有效性”等角度探讨了重金属在土壤-作物系统的迁移富集特性及影响因素^[6-8], 由于不同植物无论在养分元素的吸收还是有毒污染物的吸收上都存在生态型差异和基因型差异^[9], 加上土壤生态系统自身的复杂性, 致使重金属生物有效性的研究至今没有得到一致性的规律。本文对珠江三角洲乡镇企业高度发达的东莞地区的土壤-作物系统重金属分布及迁移富集特性进行研究, 并讨论酸性土壤重金属生物有效性测定的适宜性问题。

1 样品采集与处理

1.1 样品采集

研究区域是东莞市主要蔬菜地。根据工业布局以及菜地面积进行布点, 同时在西北部工业发达地区适当加大采样密度, 共采集菜地表层土壤样(0~20 cm) 61个和叶菜类蔬菜样43个。为避免偶然性, 土壤采样皆采取多点采样方式(3~5个点), 等量混合后取1 kg, 同时采集相关的蔬菜样品。

1.2 样品处理与测试

土壤样品自然风干, 剔除样品中的植物根系、有机残渣以及可见侵入体, 用木棍碾碎并用玛瑙研钵研磨, 分别过20目和100目尼龙筛。土壤重金属总量测定: 取0.5000 g(过100目尼龙筛)土样, 放入聚四氟乙烯坩埚内, 用少量去离子水润湿, 经 HNO_3 -HCl-HF- HClO_4 消煮。其中可提取态含量用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl浸提, 土液质量比为1:1, 振荡90 min后过滤待测。蔬菜样品分别用自来水和去离子水冲净, 105℃杀青, 65℃烘48 h, 取部分样品剪切后用玛瑙研钵研碎, 过40目尼龙筛, 称取1.0000 g于三角瓶中, 经 HNO_3 - HClO_4 (体积比为4:1)消煮。用原子吸收光谱法(AAS Vario 6, Analytic Jena, 德国)测定澄清液中 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 等5种重金属元素。样品测试在广东省生态环境与土壤研究所分析测试中心完成。土壤样品和蔬菜样品分析过程中分别加入国家标准物质样品 GSS-16、GSV-4 作为未知样品的测定以进行分析质量控制, 其结果符合质控要求。

研究区大部分土壤呈酸性, pH 值平均为 5.96, 变化范围为 3.96~7.73; 有机质含量中等, 平均含量为 1.91%, 变化范围为 0.79%~3.36%,

* 收稿日期: 2007-03-09

基金项目: 中国地质调查项目(PSP-GD-0207216); 广东省自然科学基金资助项目; 广东省科技厅重大专项攻关项目(2004A3030800, 2005A304020061)

作者简介: 窦磊(1979年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 周永章; E-mail: zhouyz@mail.sysu.edu.cn

其中 pH 测定采用电位法 (水:土 = 2.5:1), 有机质含量采用重铬酸钾外加热法^[10]。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量特征

土壤样品中 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 的总量和可提取态含量的统计结果见表 1。统计结果表明, Cu 的变异系数最大, 达 0.70, 属强变异性, 说明土壤中 Cu 受外界干扰比较显著, 分布不均匀, 这种分异很大程度上归结于耕作、管理措施、种植制度、污染等强烈人为活动的影响; Ni、Cr、Pb 变异系数次之, 均为 0.50 左右, 说明这 3 种元素受外界影响比较一致, 空间分异不显著, 可能具有同源性。测定样品中 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 的最大值分别达到了 65.10、103.80、42.14、84.50 和 137.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别为各自土壤自然背景值的 3.7、2.1、2.4、1.5 和 3.8 倍。以广东省土壤元素背景值作为评价标准, 各重金属元素除 Cr 只有 14.77% 的样点超标外, 其余元素样点超标率均大于 50%, 其中 Pb 的超标率高达 95.08%。另一方面, 随着土壤物理性质的变化, 土壤重金属的危害性也将随之发生变化。该区 61 个土壤样点中, pH 小于 6.5 的样点占总样品量的 78.69%, 这使得土壤重金属危害加大, 而有机质含量的下降也将影响土壤的环境容量, 对土壤重金属污染产生不利的影响。

表 1 土壤重金属总量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)及可提取态系数

Tab. 1 Total heavy metal concentration and coefficient of extractable heavy metal in soil

项 目		Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
重 金 属 全 量	最小值	7.70	42.61	2.29	3.69	40.47
	最大值	65.10	98.30	42.14	74.56	137.20
	算术均值	21.79	70.93	18.19	35.34	68.16
	标准差	15.63	17.56	9.62	16.19	28.64
	变异系数/%	71.75	24.33	52.91	45.80	42.02
可 提 取 态 系 数	最小值	0.09	0.05	0.02	0.01	0.07
	最大值	0.47	0.43	0.17	0.12	0.27
	算术均值	0.18	0.21	0.07	0.02	0.16
	标准差	0.09	0.10	0.05	0.03	0.06
	变异系数/%	51.14	47.01	72.84	130.514	35.05

注: 可提取态系数为土壤可提取态重金属与对应重金属全量之比

2.2 土壤重金属有效性

土壤重金属总量虽然可以说明土壤的污染状况, 但大多研究表明用生物有效量预测重金属在土壤作物系统的迁移转化和评价土壤重金属通过食物链对人体构成的健康风险要比利用土壤重金属总量

更为合适^[11]。研究区土壤大部分土壤呈酸性, 故以稀盐酸为提取剂分析重金属的生物有效性。由于同一土壤中不同种类重金属的可提取态会存在数量级上的差异, 导致彼此之间的含量比较不能真实反映各自“有效性”的差异, 因此, 本研究利用土壤重金属的可提取态系数, 即可提取态与土壤重金属总量的比值来表征不同种类重金属“有效性”的强弱。如表 1 所示, 土壤重金属的可提取态系数均较低, 相对而言, Zn 的可提取态系数最大, 也仅为 0.20, 其次是 Cu、Pb, 其有效性系数分别为 0.16、0.15, Ni、Cr 的可提取态系数最小, 这表明, 菜地土壤中 Zn、Cu、Pb 等重金属的活性较高, 而 Ni、Cr 的活性较低。对 5 种重金属可提取态系数的相关性分析发现, Cu 与 Cr 极显著负相关, Zn 与 Ni、Cr 呈极显著正相关和显著正相关, 而 Pb 与其它四种重金属均无显著相关性 (表 2)。

表 2 重金属可提取态系数相关性分析

Tab. 2 Correlationship between different ratios of extractable heavy metal to total heavy metal in soils

Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	pH	OM
Cu	1					
Zn	0.091	1				
Ni	-0.053	0.402 **	1			
Cr	-0.477 **	0.267 *	0.181	1		
Pb	-0.037	-0.112	-0.117	-0.227	1	
pH	-0.279 *	0.353 **	0.045	0.498 **	-0.280 *	1
OM	0.304 **	-0.211	-0.354 **	-0.363 **	0.017	-0.182 1

注: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$, 下同

从表 3 结果可以看出, 土壤重金属全量与其可提取态之间存在一定的正相关。这意味着, 土壤可提取态重金属含量会随着土壤重金属全量的增加而增加。土壤重金属全量以及可提取态重金属与蔬菜中重金属含量都没有显著的相关性。通常认为用稀盐酸 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 能够较好的提取酸、中性土壤中的活性重金属, 常被用于土壤重金属的生物有效性评价, 但本次研究发现, 即使 pH 值在 3.96 ~ 6.50 范围内的测试土壤, 除 Cr 外的 4 种重金属其可提取态与蔬菜重金属仍无显著相关性。尽管前人的某些室内盆栽试验发现, 作物体内重金属含量与土壤重金属全量以及各形态之间具有良好的相关性^[12], 在田间条件下, 其相关性往往会明显减弱, 甚至没有明显的相关性, 导致室内试验结果与野外实际调查结果不符^[13]。这也进一步验证了用可提取态方法表征土壤重金属的有效性的强弱只是一个操作性定义^[14]。通过对重金属可提取态系数与

pH、土壤有机质的相关性分析发现, pH 值与 Cu、Pb 的可提取态系数呈显著负相关, 而与 Zn、Cr 的可提取态系数呈极显著正相关, 与 Ni 的可提取态系数相关性不显著; 土壤有机质含量与 Cu 的可提取态系数呈极显著正相关, 而与 Zn、Ni、Cr 的可

提取系数呈极显著负相关, 这表明 Cu、Pb 的可提取态系数随 pH 值的降低或有机质含量的增加而增加, 而 Zn、Ni、Cr 却与之相反, 其可提取态系数随 pH 值的降低或有机质含量的增加而降低。

表 3 重金属不同表征指标之间的相关性分析

Tab. 3 Correlation coefficients between different factors of heavy metals

项目	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
土壤可提取态/全量	0.640 **	0.242 *	0.252 *	0.196	0.213 *
蔬菜重金属/可提取态 a	0.184	0.061	0.095	-0.009	-0.058
蔬菜重金属/可提取态 b	0.127	0.211	0.273 *	0.063	0.033
蔬菜重金属/全量	0.129	0.084	0.034	0.283 **	0.026
蔬菜重金属/富集系数	0.088 *	0.344 **	0.360 **	0.469 **	0.766 **
可提取态系数/SOM	0.304 **	-0.211 *	-0.354 **	-0.363 **	0.017
可提取态系数/pH	-0.279 *	0.353 **	0.045	0.498 **	-0.28 **

注: 可提取态 a: 土壤 pH 值范围为 3.96~7.79, n=43, 可提取态 b: 土壤 pH 值范围为 3.96~6.50, n=33

综上所述, 土壤可提取态重金属虽然是影响植物体内重金属吸收量的重要因素之一, 但重金属的生物有效性受其总量、土壤理化性质、有机质含量、元素间的相互作用等因素的影响, 在不同土壤、不同作物类型条件下, 土壤重金属有效性的强弱不一, 因此在研究农作物重金属污染问题时, 仅仅用土壤重金属可提取态含量仍不足以有效反应土壤污染的生态危害性, 分析可提取态重金属含量的同时还需要综合考虑土壤、作物类型及影响作物生长发育的诸多因素。

2.3 不同品种蔬菜重金属含量

不同品种蔬菜样品中 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 等重金属的含量统计及超标率如表 4 所示。43 个蔬菜样品中, Pb、Ni 含量的极差最大, 分别达 20 倍和 17 倍, Zn、Cu、Cr 分别达 6.9、4.4、4.1 倍。不同品种蔬菜重金属的变异系数 Pb、Ni 最高, 达强度变异, Zn、Cu、Cr 为中等程度变异, 说明不同蔬菜品种对各类重金属的积累存在明显的基因型差异, 这种差异对 Pb 和 Ni 的影响最强, Zn、Cr 次之, Cu 较小。与国家食品卫生标准^[15]相比, Pb

超标率最高, 达 20.9%, 其次是 Ni, 超标率为 7%; 样品中的 Cu、Zn 虽然没有超标, 但从其含量分布来看, 有可能存在缺乏的问题。Cu、Zn 是人体必须的微量元素, 其正常摄入量 and 有害作用剂量之间有一个相对较宽的范围, 加之人体的体内平衡作用, 一般来说人体不易发生 Zn、Cu 中毒, 往往表现出缺乏。FAO/WHO 暂定的每人每日膳食中锌和铜的需要量分别为 0.3、0.05 mg·kg⁻¹·d⁻¹, 人体对 Zn 和 Cu 最大允许量为 1、0.5 mg·kg⁻¹·d⁻¹^[15]。据推算^[16], 2004 年广东省人均蔬菜消费量约为 0.292 kg·d⁻¹, 以成年人体重 65kg 计, 当地居民从蔬菜中摄取 Zn、Cu 分别为 0.016、0.002 mg·kg⁻¹·d⁻¹, 仅占 Zn、Cu 需求量的 5.3% 和 4%, 占日允许摄入量 (FAO/WHO) 的 1.6% 和 0.4%。在 Zn 的来源中, 植物 Zn 约占 76%, 而在植物 Zn 中, 蔬菜 Zn 是其主要组成部分^[17]; 与 Zn 相比, 虽然从蔬菜中摄取的 Cu 比例较小, 但也有约 1/3 的 Cu 来自于蔬菜。照此推断, 当地居民若没有其它高 Zn、Cu 食物摄入, 仅以这些蔬菜为主要补给源, 可能会导致锌铜摄入水平较低。

表 4 蔬菜重金属统计特征 (n=43)

Tab. 4 Statistic characteristics of heavy metals in leafy vegetables

项目	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
最小值	0.17(白菜)	1.76(生菜)	0.04(生菜)	0.08(白菜)	0.02(白菜)
最大值	0.74(生菜)	12.21(菜心)	0.67(芥菜)	0.37(芥菜)	0.45(生菜)
算术均值±标准差	0.39±0.12	3.50±1.75	0.13±0.12	0.20±0.08	0.13±0.14
变异系数/%	30.0	50.1	87.3	42.2	102.9
超标率/%	0	0	7.0	0	20.9
食品卫生标准	10.0	20.0	0.3 *	0.5	0.2

注: * 为无公害蔬菜卫生标准 (GB/T18406.1-2001)

2.4 不同品种蔬菜对土壤重金属富集特性

土壤重金属的富集系数 (Bioconcentration factor) 是衡量土壤重金属被植物吸收难易程度的指标。本文对传统计算方法进行了改进, 即将富集系数表述为蔬菜重金属含量与土壤可提取态重金属含量的比值。各品种蔬菜对不同重金属的富集系数见图1。研究区叶菜类蔬菜对 Cr 的富集系数最高, 富集系数均值为 0.394; 其次是 Zn、Cu、Ni, 其富集系数分别为 0.238 和 0.124; Pb 的富集系数最小, 为 0.01。这表明 Pb 不易被叶菜类蔬菜吸收富集, Cr 最容易被吸收。尽管 Cr、Zn、Cu 易被作物吸收, 但土壤中 Cr、Zn、Cu 的可提取态含量及可提取态系数均较低, 故作物中并未出现超标现象。同时, 不同品种蔬菜对同一重金属的富集系数也不相同 (图1), 7类蔬菜中, 芥菜对 Cr、Cu 的富集能力最强, 菜心、芹菜、菠菜富集能力最强的分别是 Zn、Ni、Pb; 菠菜对 Cu、Ni 富集能力最弱, 生菜对 Zn、Cr 富集能力最弱, 菜心对 Pb 富集能力最弱 (图1)。对比各品种蔬菜对 Ni、Pb 的富集系数与超标率可以看出, Ni 超标率较高的蔬菜对相应重金属的富集系数也较高, 而 Pb 的富集系数和超标率并不一致, 这说明蔬菜中 Pb 含量超标的成因较为复杂, 可能以大气污染为主要来源^[18], 因为叶菜类蔬菜对大气中气态或尘态 Pb 具有较强的表面吸附能力^[19]。

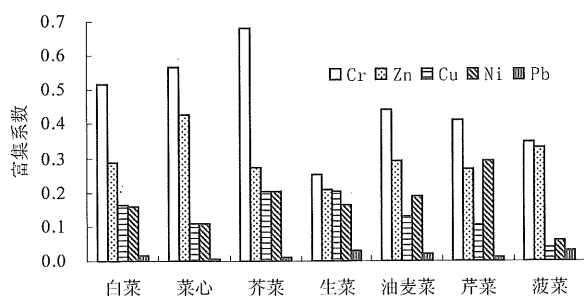


图1 各品种蔬菜重金属的富集系数

Fig. 1 Bioconcentration factors of heavy metals by different leaf vegetables species

3 结论

(1) 研究区7类叶菜类蔬菜存在明显的有毒金属元素超标和有益金属元素缺乏问题。

其中以 Pb 超标率最高, 达 20.9%, 其次是 Ni, 超标率为 7%, Cu、Zn 含量较低, 当地居民从蔬菜中摄取 Zn、Cu 仅占 FAO/WHO 暂定的每人每日膳食中 Zn 和 Cu 的需要量的 5.3% 和 4%。

(2) 土壤重金属全量与其可提取态之间存在

显著相关性, 但全量和可提取态重金属与蔬菜重金属含量都没有显著的相关性。仅仅用土壤重金属可提取态含量仍不足以有效反应土壤污染的生态危害性。

(3) 不同品种蔬菜对同一重金属的富集强度不尽相同, 总体而言, 叶菜类蔬菜对金属元素的富集具有较强的选择性, 对 Cr 的富集能力最强, 其次为 Zn、Cu、Ni, Pb 最弱。但因土壤中 Cr、Zn、Cu 的含量较低, 故作物未出现超标, 蔬菜中 Pb 含量超标的成因较为复杂, 可能以大气污染为主要来源。

参考文献:

- [1] ALAM M G, SNOW E T, TANAKA A. Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh [J]. The Science of The Total Environment, 2003, 308(1-3): 83-96.
- [2] TURKDOGAN M K, KILICEL F, KARA K, et al. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2003, 13(3): 175-179.
- [3] SANITADI T, GABBRIELLI R. Response to cadmium in higher plants [J]. Environmental and Experimental Botany, 1999, 41: 105-160.
- [4] ZARCINAS B A, PONGSAKUL P, MCLAUGHLIN M J, et al. Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia, Thailand [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2004, 26(4): 359-371.
- [5] GIACHETTI G, SEBASTIANI L. Metal accumulation in poplar plant grown with industrial wastes [J]. Chemosphere, 2006, 64(3): 446-454.
- [6] CHOJNACKA K, CHOJNACKI A, GORECKA H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants [J]. Science of The Total Environment, 2005, 337(1-3): 175-182.
- [7] GUPTA A K, SINHA S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants [J]. Chemosphere, 2006, 64(1): 161-173.
- [8] KUMAR S R, AGRAWAL M, MARSHALL F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 66(2): 258-266.
- [9] LAURIE S H, MANTHEY J A. The chemistry and role of metal ion chelation in plant uptake process [M] // MANTHEY J A, et al eds. Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere. USA: Lewis Publishers, 1994:

- 165-182.
- [10] 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京: 中国标准出版, 1996:24,32.
- [11] MEYER J S. The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metal [J]. *Marine Environmental Research*, 2002, 53(4): 417-423.
- [12] 温琰茂, 鲁艳兵. 施有城市污泥的土壤重金属生物有效性[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 1999, 38(4): 97-101.
- [13] 杨军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉水河灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析——兼论土壤重金属有效性测定指标的可靠性[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(12): 1661-1668.
- [14] QUEVAUVILLER P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(11): 774-785.
- [15] 杨惠芬, 李明元, 沈文. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998:103-113.
- [16] 广东省统计局. 广东统计年鉴. 2005 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2005:190.
- [17] 辛素贤. 国内锌营养研究的新进展[J]. *中国公共卫生*, 1998, 14(12): 755-756.
- [18] 窦磊, 马瑾, 周永章, 等. 乡镇企业密集区菜地土壤重金属含量分布特征及生态效应——以东莞市为例[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2046-2053.
- [19] NABULO G, ORYEM-ORIGA H, DIAMOND M. Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda [J]. *Environmental Research*, 2006, 101(1): 42-52.

Distribution and Accumulation of Heavy Metals in Soil-Vegetable System of Dongguan Area, Guangdong Province

DOU Lei, MA Jin, ZHOU Yong-zhang, LI Yong, AN Yan-fei, ZHANG Cheng-bo

(Department of Earth Science//Center for Earth Environment and Resources,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Sixty-one soil samples and corresponding leafy vegetable samples were collected from Dongguan, a Township-Enterprise-Prosperity-Area of Guangdong Province, and the total content and extractable concentration of 5 heavy metal elements (Cu, Zn, Cr, Ni and Pb) for the samples were measured. The results show that the concentrations of Pb and Ni in vegetable samples are 20.9% and 7.0% higher than the Chinese Food Hygienic Standards, respectively. The concentrations of Zn and Cu did not exceed the standard. The metal concentrations in leafy vegetable had no significant correlations with either the total or the extractable heavy metal concentrations in soil. The heavy metal concentrations in leafy vegetable were evidently related to the accumulation factors calculated from extractable heavy metal concentration, indicating the extractable heavy metals were not enough to reflect ecological system harm from soil pollution. The same type of vegetables have different absorbability to different heavy metals, different vegetables have different absorbability to the same heavy metal. Generally, the leaf vegetables have strong selective absorbability to heavy metals. Cr was easiest to be absorbed, Zn, Cu and Ni were the second easiest absorbed elements, and Pb was difficult to be absorbed. But the extractable content and the ratios of extractable content to total content of Cr, Zn, Cu in soils are low, the contents of Cr, Zn, Cu in vegetables did not exceed the national standard of food sanitation. The sources of excessive lead in vegetables are complicated and are possibly from air.

Key words: soil; leaf vegetable; heavy metal; bioavailability; accumulation factor