

孙 硕,李菊梅,马义兵,等.河北省蔬菜大棚土壤及蔬菜中重金属累积分析[J].农业资源与环境学报,2019,36(2):236-244.

SUN Shuo, LI Ju-mei, MA Yi-bing, et al. Accumulation of heavy metals in soil and vegetables of greenhouses in Hebei Province, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, 36(2): 236-244.

河北省蔬菜大棚土壤及蔬菜中重金属累积分析

孙 硕¹, 李菊梅^{1*}, 马义兵¹, 赵会薇²

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部作物营养与施肥重点实验室, 北京 100081; 2. 国家半干旱农业工程技术研究中心, 石家庄 050051)

摘 要: 为了解河北省大棚菜地的重金属累积情况, 以蔬菜产区的土壤和蔬菜为研究对象, 采集了邯郸市永年县、保定市定州县、沧州市青县、石家庄市藁城区共64个大棚土壤以及对应蔬菜样品, 测定其Cr、Ni、Cd、Pb、As含量, 利用地累积指数法对大棚土壤重金属污染进行了评价, 利用目标危害系数法分析了蔬菜摄入对人体的健康风险。结果表明, 与《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准相比, 四个蔬菜产区大棚土壤中Cr、Cd、Ni、Pb、As含量均值未超标; 但与河北省表层土壤背景值相比, 大棚土壤中Cd和Cr累积普遍, 分别是背景值的1.99倍和1.10倍, 超标率为100%和40.6%。Pb、As局部点位有累积现象, Ni含量均低于背景值。地累积指数评价结果表明, 除Cd为轻度-中等累积污染外, 其他元素均为无累积污染。与《食品中污染物限量》(GB 2762—2017)相比, 除15.63%的蔬菜样品中Cr超标外, 所调查的蔬菜中Ni、Cd、Pb、As含量均不超标。菠菜、大葱、蒜苗对5种重金属的富集系数均相对较大, 不同类型蔬菜对5种重金属富集能力均为叶菜类>根茎类>球茎类>果菜类, 对不同重金属富集能力为Cd>Ni>Cr>As>Pb。河北省大棚蔬菜重金属总体不存在明显的人体健康风险, 但是藁城蔬菜Cr存在明显的健康风险, 应该引起关注。

关键词: 重金属; 累积; 大棚; 土壤; 蔬菜

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2019)02-0236-09

doi: 10.13254/j.jare.2018.0163

Accumulation of heavy metals in soil and vegetables of greenhouses in Hebei Province, China

SUN Shuo¹, LI Ju-mei^{1*}, MA Yi-bing¹, ZHAO Hui-wei²

(1. Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Ministry of Agriculture, Institute of Agriculture Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. The Semi-arid Agriculture Science and Technology Research Center of China, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: The objective of the study is to investigate the concentration of heavy metals (Cr, Ni, Cd, Pb, As) and enlighten the accumulation status in soils and vegetables in greenhouses of Hebei Province. Four vegetable bases (Yongnian of Handan City, Dingzhou of Baoding City, Qingxian of Cangzhou City, Gaocheng of Shijiazhuang City) from Hebei Province were selected. The method of the geo-accumulation index was used to evaluate the environment quality condition of heavy metals in soil and the target hazard quotient was used to assess the health risk caused by intaking vegetables. The results indicated that the mean concentrations of Cr, Ni, Cd, Pb and As in the greenhouses soil of four vegetable bases did not exceed the critical value of grade II of the Soil Quality Standard (GB 15618—1995). However, the accumulation of Cd and Cr in greenhouses were 100% and 40.6% respectively, which were the ratios of exceeding the background values. The contents of Cd and Cr in greenhouse soil were 1.99, 1.10 times of the background values respectively. The accumulation of Pb and As was only in some investigation spots. Besides, the contents of Ni were all lower than the background value. In the evaluation of index of geo-accumulation, the accumulation pollution level of Cd was slight to medium while Cr, Ni, Pb, As were all clean in greenhouses soil of Hebei Province. Approximately 15.63% Cr in vegetables exceeded the Criteria Level of Contaminants in the Foods (GB 2762—2017), the contents

收稿日期: 2018-06-21 录用日期: 2018-07-02

作者简介: 孙 硕 (1992—), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 从事环境污染与修复研究。E-mail: 418334233@qq.com

*通信作者: 李菊梅 E-mail: lijumei@caas.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0800400); 河北省科技计划项目(15274008D); 公益性行业(环保)科研专项(201509032)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0800400); Science and Technology Program of Hebei Province (15274008D); Nonprofit Industry Research Subject (201509032)

of other heavy metals didn't exceed the criteria. The BCFs (Bioconcentration factors) of five heavy metals in spinach, scallion and green garlic were relatively higher than other vegetables. The average BCFs in different categories of vegetables were ranked in the order of leaf vegetable>root vegetables>bulbous vegetables>fruit vegetables, and in different heavy metals were ranked in the order of Cd>Ni>Cr>As>Pb. The health risk assessment using target hazard quotient illustrated that there was no significant human health risk caused by heavy metal in greenhouse vegetables of Hebei Province, while the content of Cr in Gaocheng vegetable presented a significant risk to human health, which should be given more attention.

Keywords: heavy metal, accumulation, greenhouse, soil, vegetable

蔬菜是人们日常生活中必不可少的食物,其质量的优劣直接关系到身体健康。随着社会、经济的发展,人们对蔬菜品质的要求越来越高。土壤是农作物和蔬菜中重金属的主要来源之一,目前蔬菜地土壤重金属污染已逐渐引起人们的关注。从20世纪80年代至今,对土壤和蔬菜中重金属含量研究的报道越来越多,有研究表明,1989年以来中国菜地土壤中Zn含量最高,其次是Cr和Cu^[1];北京市菜地Pb、Cd积累明显,As含量偏高,蔬菜Cd、Ni、As对人体存在一定的健康风险,蔬菜Pb对人体有较大威胁^[2-6];广东蔬菜产地土壤中Cd污染最为普遍和严重,其次是Hg和As^[7]。大棚蔬菜近年来发展迅猛,对于大棚菜地重金属累积研究也逐年增多,已有研究表明大棚土壤重金属含量随棚龄增加而增加^[8-11],棚内土壤中一些重金属含量高于棚外土壤,如:山东寿光蔬菜大棚内土壤中重金属Cd、Zn含量分别是棚外的1.8、1.6倍,积累较多^[8];南京一典型大棚蔬菜基地中Cu、Hg、Pb、Zn与露天菜地相比产生了明显的累积^[12]。大棚土壤及蔬菜重金属累积事关食品安全及人体健康,因此需要实施重金属污染调查、监测及防控以确保蔬菜质量安全。

河北省是我国的农业大省,近年来随着农业产业结构的调整,大棚栽培已成为河北省蔬菜生产的主要模式。据调查,2000年河北蔬菜在北京和天津蔬菜批发市场上的占有率分别为45%和33%,2014年河北省蔬菜种植面积更是达到了123.8万hm²,其中设施蔬菜播种面积达40.0万hm²^[13]。对大棚土壤和蔬菜的重金属污染现状进行调查和评价,是菜篮子工程的重要任务之一。本研究旨在探究河北省大棚菜地中土壤和蔬菜重金属的累积情况,以期为河北省蔬菜安全生产及发展提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 大棚菜地管理情况

在河北省邯郸市永年县、保定市定州县、沧州市青县、石家庄市藁城区四大典型蔬菜产区的大棚采集土壤、蔬菜样品,并调查大棚菜地的棚龄、蔬菜的施肥等其他管理情况。调查结果显示,四个蔬菜产区大棚棚龄在1~20年之间;表层土壤pH在7.38~7.91之间;大棚菜地施肥量大,施肥次数多,具体情况见表1。底肥主要包括有机肥和化肥,有机肥多施用鸡粪和羊

表1 四个蔬菜产区大棚施肥情况(n=64)

Table 1 Fertilizer application rate of four typical greenhouse vegetable bases in Hebei Province (n=64)

采样区 Sampling areas	棚龄 Planting age /a	大棚数 Greenhouse numbers	底肥 Base fertilizer				追肥 Top-dressing	
			有机肥 Manure	有机肥施肥量 Application amounts of manure/t·hm ⁻² ·a ⁻¹	化肥 Fertilizer	化肥施肥量 Application amounts of fertilizer/t·hm ⁻² ·a ⁻¹	化肥 Fertilizer	施肥量 Application amounts/t·hm ⁻² ·a ⁻¹
永年	1~20	18	羊粪	7.5~15.0	复合肥	0.60~1.50	硝酸磷钾	6.0~11.2
			鸡粪	15.0~22.5			复合肥	7.5
							尿素	7.5
							硝酸碳铵	15
定州	2~20	16	鸡粪	7.5~15.0	复合肥	0.75~2.25	冲施肥	3.8
							磷酸二铵	0.375
青县	2~20	15	鸡粪	12.0~22.5	磷酸二铵	0.375	复合肥	3.8~4.5
							冲施肥	3.8
藁城	1~20	15	鸡粪	15.0~30.0	复合肥	0.375~0.75	复合肥	3.8
							硝铵	6.0

粪,施用量在 7.5~30.0 t·hm⁻² a⁻¹,化肥多用复合肥和磷酸二铵,施用量在 0.375~2.250 t·hm⁻² a⁻¹。追肥多用冲施肥和复合肥,施用量 1.5~7.5 t·hm⁻² a⁻¹,随浇水施用。农药多使用杀菌剂和吡虫啉,用于防治蔬菜中的蚜虫和蚜虫。近几年灌溉均用井水。

1.2 土壤、蔬菜样品采集与分析

在四个蔬菜产区共 64 个大棚内用“5 点取样法”采取 0~20 cm 土壤混合样品,同时采集相应作物成熟可食部位样品。土壤样品经风干、研磨,过 100 目尼龙筛,以备实验室分析。蔬菜样品分别用自来水和蒸馏水冲洗 3 遍,105 °C 杀青 20 min,70 °C 烘干,粉碎后待测。土壤样品中 Cd、Pb、Cr、Ni 测定参照《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》(DD 2005-01)进行样品预处理,As 测定参照《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》(GB/T 22105—2008)进行样品预处理。蔬菜样品 Cd、Pb、Cr、Ni、As 测定参照《食品中总砷及无机砷的测定》(GB/T 5009.11—2003)和《食品中总汞及有机汞的测定》(GB/T 5009.17—2003)进行样品预处理,采用标准物质作为内标控制分析质量,土壤和植物标准样品分别选用 GBW07427(GSS-13)和 GBW10011(GSB-2)。Cr、Ni、Cd、Pb 元素用 7700X ICP-MS 测定;As 用 AFS-920 双道原子荧光光度计测定。

1.3 评价方法

1.3.1 土壤污染评价——地累积指数法(I_{geo})

地累积指数法是一种评价土壤中重金属累积污染的方法,该方法不仅考虑了人为污染因素和环境地球化学对背景值的影响,还考虑了各地岩石差异可能引起背景值的变动^[14]。其计算公式:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n}$$

式中: C_n 为土壤样品中元素 n 的浓度; B_n 为河北省表层土壤中元素 n 的背景值^[15],1.5 为修正系数。按地累积指数大小将污染等级分为 7 级,累积污染程度从无污染到极强污染(表 2)^[14]。

1.3.2 蔬菜对重金属的生物富集系数(BCF)

蔬菜对重金属的生物富集系数(Bioconcentration factor, BCF)用于衡量蔬菜从土壤中吸收富集重金属元素的能力,其计算公式为:

$$BCF = C_{蔬菜} / C_{土壤}$$

式中: $C_{蔬菜}$ 表示某重金属元素在蔬菜中的含量,mg·kg⁻¹; $C_{土壤}$ 表示某重金属元素在相应的土壤中的含量,mg·kg⁻¹。

表 2 地累积指数与污染程度分级^[14]

Table 2 The geo-accumulation index and classification of pollution degree^[14]

地累积指数 Geo-accumulation index	地累积指数分级 Levels of I_{geo}	累积污染程度 Degrees of accumulation pollution
$I_{geo} > 5$	6	极重污染
$4 < I_{geo} \leq 5$	5	强-极重污染
$3 < I_{geo} \leq 4$	4	强污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	3	中等-强污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	2	中等污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	1	轻度-中等污染
$I_{geo} \leq 0$	0	无污染

1.3.3 蔬菜中重金属的健康风险评价

采用目标危害系数法(Target hazard quotient, THQ)评价蔬菜中重金属对人体的健康风险,THQ 法是 USEPA 根据不同人群及对应的参数建立的关于人体摄入蔬菜健康风险的评价方法,THQ 值若小于 1,则说明对暴露人群没有明显的健康风险,反之,存在健康风险^[16]。

单一重金属风险计算公式:

$$THQ_i = (E_f \times E_D \times F_{IR} \times C) / (R_{FD} \times W_{AB} \times T_A) \times 10^{-3}$$

多种重金属复合风险计算公式:

$$TTHQ = \sum_{i=1}^n THQ_i$$

式中: E_f 为暴露频率,取值为 365 d·a⁻¹; E_D 为暴露区间,取值为 70 a; F_{IR} 为蔬菜摄入率,成人为 301.4 g·d⁻¹。儿童为 231.5 g·d⁻¹; C 为蔬菜中重金属含量,mg·kg⁻¹; R_{FD} 为参考剂量,Cr、Ni、Cd、Pb、As 的 R_{FD} 值分别为 3×10^{-3} 、 2×10^{-2} 、 1×10^{-3} 、 4×10^{-3} 、 5×10^{-2} mg·kg⁻¹·d⁻¹^[17]; W_{AB} 为人的平均体重,成人 55.9 kg,儿童 32.7 kg; T_A 是暴露的平均时间,取 25 550 d($365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1} \times 70 \text{ a}$)^[18]。

2 结果与分析

2.1 四个蔬菜产区大棚菜地土壤重金属含量

四个蔬菜产区大棚土壤中 Cr、Cd、Ni、Pb、As 含量见表 3,与河北省表层土壤背景值^[15]比较,河北省大棚土壤中 Cd、Cr 含量均值均高于背景值,分别是背景值的 1.99 倍和 1.10 倍,超背景值比例分别为 100.0%、40.6%。Pb、As、Ni 含量均值均低于背景值,然而 Pb、As 在永年、定州的部分大棚土壤中有富集现象。藁城、青县、定州大棚土壤主要是 Cd、Cr 有积累,永年大棚土壤 Cd、Cr、Pb、As 四种元素都有积累。总体来看,积累严重的是 Cd,超背景值比例达 100%,含量是背

表3 大棚土壤中重金属含量及地累积指数法评价结果

Table 3 The contents of heavy metals and the evaluation results of geo-accumulation index in greenhouses soil

地区 Areas	样本数 Sampling numbers (n)	元素 Element	重金属含量 Heavy metal contents/mg·kg ⁻¹			变异 系数 CV/%	河北省表层土壤背景值 Background values in topsoil of Hebei Province/ mg·kg ⁻¹	超背景值比率 Ratio of exceeding the background value/%	<i>I</i> _{geo}	<i>I</i> _{geo} 评价等级 Levels of accumulation pollution
			最小值 Minunum	最大值 Maximum	均值±标准差 Mean±standard deviation					
永年	18	Cr	40.3	141.2	68.8±31.5	46	68.3	22.2	-0.69	无累积污染
		Cd	0.101	0.216	0.141±0.030	21	0.094	100	-0.02	无累积污染
		Ni	10.4	22.6	17.4±4.3	25	30.8	0	-1.46	无污染累积
		Pb	16.6	29.0	21.1±3.2	15	21.5	33.3	-0.63	无累积污染
		As	7.3	15.5	11.6±3.0	26	13.6	38.9	-0.86	无累积污染
定州	16	Cr	39.8	122.7	60.9±22.9	38	68.3	18.8	-0.827	无累积污染
		Cd	0.129	0.314	0.191±0.052	27	0.094	100	0.39	轻度-中等累积污染
		Ni	10.8	20.8	12.8±2.6	21	30.8	0	-1.874	无累积污染
		Pb	14.4	21.6	18.5±2.3	12	21.5	6.3	-0.813	无累积污染
		As	7.1	9.6	8.4±0.8	10	13.6	0	-1.295	无累积污染
青县	15	Cr	36.1	138.3	80.6±34.7	43	68.3	46.7	-0.478	无累积污染
		Cd	0.108	0.741	0.267±0.177	66	0.094	100	0.695	轻度-中等累积污染
		Ni	8.8	22.1	13.1±4.2	32	30.8	0	-1.88	无累积污染
		Pb	12.1	19.4	15.4±2.1	14	21.5	0	-1.083	无累积污染
		As	9.3	15.0	12.2±1.5	12	13.6	20	-0.747	无累积污染
藁城	15	Cr	46.3	196.7	93.6±46.3	49	68.3	66.7	-0.273	无累积污染
		Cd	0.096	0.414	0.157±0.086	54	0.094	100	0.018	轻度-中等累积污染
		Ni	10.0	16.3	13.2±1.6	12	30.8	0	-1.823	无累积污染
		Pb	7.6	18.5	11.5±3.8	33	21.5	0	-1.553	无累积污染
		As	7.2	9.4	7.8±0.7	9	13.6	0	-1.391	无累积污染
河北省	64	Cr	36.1	196.7	75.4±35.9	48	68.3	40.6	-0.443	无累积污染
		Cd	0.096	0.741	0.187±0.109	58	0.094	100	0.407	轻度-中等累积污染
		Ni	8.8	22.6	14.2±3.9	27	30.8	0	-1.698	无累积污染
		Pb	7.6	29.0	16.8±4.6	27	21.5	10.9	-0.937	无累积污染
		As	7.1	15.5	10.1±2.7	26	13.6	15.6	-1.02	无累积污染

景值的1.50~2.84倍,以青县Cd含量均值为最高;次之为Cr,尤其是藁城大棚土壤,平均含量是背景值的1.37倍,且超背景值比例最高,达66.7%。Cd、Cr在青县和藁城的变异系数偏高,属于弱分异型,说明在青县和藁城的各位点Cd、Cr含量分布差异显著,存在局部点源污染。与《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准相比,除青县一个位点土壤Cd超标外,其余位点土壤中各项重金属含量均未超标。

2.2 地累积指数法评价结果

河北省大棚菜地土壤中Cr、Cd、Ni、Pb、As含量均值均低于《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准,尚未对环境造成危害和污染。故本研究采用地累积指数法以河北省表层土壤背景值为参比,对四个蔬菜产区土壤中重金属地累积污染状况进行评价。四个蔬菜大棚产区土壤重金属的地累积指数法评价

结果见表3,总体来看,研究区土壤中各重金属累积程度由强到弱为Cd>Cr>As>Pb>Ni。除Cd元素出现轻度-中等累积污染外,Cr、Ni、Pb、As均无累积污染。其中,永年5种重金属元素均不存在累积污染情况,定州、青县、藁城大棚菜地土壤中Cd均属于轻度-中等累积污染,其余元素均无累积污染。

2.3 四个蔬菜产区蔬菜中重金属累积分析

四个产区蔬菜中重金属含量见表4,参照《食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中蔬菜的重金属限量标准,除15.63%(64种蔬菜中10种超标)的蔬菜中Cr超标外,四个蔬菜产区所调查的蔬菜中Ni、Cd、Pb、As含量均不超标。但四个产区蔬菜中Cr、Ni含量差异较大,藁城、永年同种蔬菜中Cr、Ni含量均高于定州和青县。藁城、永年蔬菜中Cr含量分别是限量值的1.2、0.7倍,超标率分别为53.33%(15种蔬菜中8种

表4 四个产区蔬菜中重金属含量及其与限量标准的比值

Table 4 Contents of heavy metal and the ratio of heavy metal contents to the criteria in vegetables of four vegetable bases

蔬菜产区 Vegetable bases	蔬菜种类 Vegetable species	Cr/ mg·kg ⁻¹	(C _{Cr} /S _{Cr})/ %	Ni/ mg·kg ⁻¹	(C _{Ni} /S _{Ni})/ %	Cd/ mg·kg ⁻¹	(C _{Cd} /S _{Cd})/ %	Pb/ mg·kg ⁻¹	(C _{Pb} /S _{Pb})/ %	As/ mg·kg ⁻¹	(C _{As} /S _{As})/ %
永年	小白菜	0.170±0.165	34	0.068±0.026	23	0.006 9±0.009 6	3	0.013±0.007	4.3	0.013±0.002	26
	西红柿	0.331	66	0.091	30	0.007 7	15	0.008	8	0.013	26
	蒜苔	0.149±0.090	30	0.119±0.106	40	0.006 8±0.009 4	16	0.034±0.010	11	0.009±0.008	18
	芹菜	0.300	60	0.091	30	0.001 6	0.8	0.007	2	0.010	20
	茄子	0.557	114	0.173	58	0.000 4±0.000 0	0.8	0.024±0.021	24	0.013±0.007	26
	黄瓜	0.030±0.010	6	0.046±0.008	15	0.000 3	0.6	0.007	7	0.009	18
	甘蓝	0.388±0.028	78	0.129±0.012	43	0.002 1±0.000 2	2	0.012±0.004	4	0.010±0.005	20
	菜花	0.420±0.039	84	0.135±0.000	45	0.002 2±0.000 3	2	0.015±0.007	5	0.017±0.008	34
	青椒	0.573	115	0.160	53	0.006 5	13	0.009	9	0.012	24
	平均	0.324±0.178	65	0.109±0.053	37	0.004±0.003	6	0.017±0.011	8	0.012±0.005	24
定州	茄子	0.020±0.003	4	0.030±0.01	10	0.002 7±0.001 6	5	0.006±0.001	6	0.004±0.002	8
	西葫芦	0.020±0.003	4	0.015±0.004	5	0.006 3±0.000 3	13	0.005±0.000	5	0.007±0.004	14
	青椒	0.027±0.007	5	0.023±0.008	8	0.005 8±0.001 3	12	0.006±0.001	6	0.006±0.005	12
	菜花	0.035	7	0.031	10	0.001 7	3	0.008	3	0.003	6
	平均	0.024±0.006	5	0.026±0.011	8	0.004±0.002	8	0.006±0.001	5	0.005±0.004	10
青县	西红柿	0.022±0.003	4	0.014±0.003	5	0.002 2±0.000 6	4	0.007±0.001	7	0.005±0.002	10
	羊角脆	0.027±0.011	5	0.033±0.006	11	0.000 8±0.000 3	1.6	0.007±0.001	7	0.013±0.007	26
	黄瓜	0.078±0.083	16	0.028±0.007	9	0.000 7±0.000 2	1.4	0.005±0.001	5	0.009±0.006	18
	平均	0.046±0.057	8	0.026±0.01	8	0.001±0.001	2	0.006±0.001	6	0.009±0.006	18
藁城	菠菜	0.533	107	0.155	52	0.012 2	24	0.035	12	0.014	28
	西红柿	0.479	96	0.151	50	0.003 3	7	0.007	7	0.023	46
	蒜苔	0.795±0.017	160	0.221±0.009	74	0.004 3±0.001 4	4	0.019±0.003	6	0.025±0.007	50
	蒜苗	0.862	172	0.270	90	0.005 4	3	0.030	10	0.024	48
	茄子	0.464	93	0.150	50	0.002 9	5.8	0.010	10	0.008	16
	黄瓜	0.372±0.012	74	0.119±0.009	40	0.000 3±0.000 1	0.6	0.011±0.004	11	0.014±0.006	28
	大葱	0.733±0.033	147	0.225±0.007	75	0.006 6±0.001 1	3	0.018±0.005	18	0.026±0.004	52
平均	0.581±0.191	121	0.177±0.054	62	0.004±0.004	7	0.016±0.008	11	0.020±0.008	38	

注: C_i为蔬菜中重金属元素*i*的实测浓度; S_i为蔬菜中重金属元素*i*的限量标准; C_i/S_i表示蔬菜中重金属含量与限量标准的比值。

Notes: C_i indicates the contents of heavy metal in vegetables and S_i indicates the criteria of heavy metal in vegetables, C_i/S_i indicates the ratio of heavy metal contents to the criteria in vegetables.

超标)、11.1%(18种蔬菜中2种超标);Ni含量分别是限量值的62%、37%,而定州、青县蔬菜中Cr、Ni含量是限量值的5%~8%。另外,四个产区蔬菜中Cd、Pb、As含量均相对较低,是限量值的2%~38%。总体来看,藁城蔬菜中Cr存在一定的风险,青县、定州蔬菜较清洁。

Cr超标蔬菜有永年的青椒、茄子,藁城的蒜苗、蒜苔、大葱、菠菜,平均分别约是限量值的1.1、1.5倍,有一定的污染。永年的西红柿、芹菜、甘蓝、菜花和藁城的黄瓜中Cr含量在0.3~0.4 mg·kg⁻¹之间,均高于限量值的60%,尤其是藁城的西红柿和茄子甚至高于限量

值的90%,存在一定的污染风险。永年的小白菜、蒜苔中Cr含量较低,为0.15~0.17 mg·kg⁻¹,是限量值的30%左右。藁城的蒜苗中Ni含量为0.27 mg·kg⁻¹,是限量值的90%,存在一定污染风险,蒜苔、大葱含量在0.22 mg·kg⁻¹左右,约是限量值的70%;永年的茄子、青椒,藁城菠菜、西红柿、茄子中Ni含量在0.15~0.17 mg·kg⁻¹之间,约是限量值的50%~60%;其他蔬菜均低于限量值的50%。四个产区蔬菜中Cd、Pb含量均低于限量值的20%,较清洁。藁城的大葱、蒜苔、蒜苗、西红柿中As含量在0.023~0.026 mg·kg⁻¹之间,约是限量值的50%,其他蔬菜均低于限量值的30%,污染风险均较低。

2.4 不同品种蔬菜对不同重金属元素富集系数的比较

图1为河北省14种大棚蔬菜对5种重金属元素富集系数的比较,总体来看,菠菜、大葱、蒜苗对5种重金属的富集系数均相对较大,黄瓜、羊角脆均相对较低,以下是不同蔬菜对不同重金属的富集系数比较分析。

Cr:蒜苗、大葱的 BCF_{Cr} 富集系数最高,均在0.011左右,其次是菠菜、甘蓝、蒜苔的 BCF_{Cr} 在0.005~0.008之间,其他蔬菜的 BCF_{Cr} 均不超过0.004,其中羊角脆、西葫芦的 BCF_{Cr} 最低,分别为0.0004、0.0005。

Ni:菠菜、大葱、蒜苗的 BCF_{Ni} 最高,在0.016~0.020之间;其次是甘蓝和蒜苔, BCF_{Ni} 分别为0.007、0.011;其他蔬菜的 BCF_{Ni} 均在0.003~0.005之间,其中西红柿、羊角脆、西葫芦的 BCF_{Ni} 富集系数最低,在0.003左右。

Cd:菠菜的 BCF_{Cd} 最高,为0.102;小白菜、蒜苔、蒜苗、大葱次之,其 BCF_{Cd} 在0.046~0.061之间;其他蔬菜的 BCF_{Cd} 均不超过0.032,其中黄瓜、羊角脆的 BCF_{Cd} 最低,在0.003左右。

Pb:蒜苔、大葱、蒜苗、菠菜的 BCF_{Pb} 均较高,在0.0018~0.0027之间;其他蔬菜的 BCF_{Pb} 均小于0.0006,其中芹菜的 BCF_{Pb} 最低,为0.0002;

As:大葱的 BCF_{As} 最高,为0.0036,蒜苔、菠菜、蒜苗的 BCF_{As} 次之,在0.0018~0.0026之间;其他蔬菜的 BCF_{As} 均小于0.0012,其中西葫芦的 BCF_{As} 最低,为0.0004。

为了比较不同类型蔬菜对重金属的富集,将蔬菜分为叶菜类(菠菜、大葱、蒜苗、小白菜)、球茎类(甘蓝、菜花)、根茎类(蒜苔、芹菜)、果菜类(茄子、青椒、西红柿、西葫芦、黄瓜、羊角脆)。图2为不同类型蔬菜对重金属富集系数的比较,总体来看,对于5种重

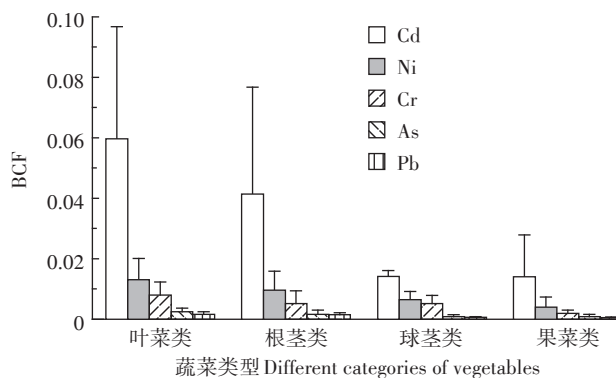


图2 不同类型蔬菜对重金属富集系数比较

Figure 2 The BCFs of heavy metals in different categories of vegetables

金属元素,不同类型蔬菜对其富集系数均为叶菜类>根茎类>球茎类>果菜类,对不同重金属富集能力为Cd>Ni>Cr>As>Pb。

2.5 河北大棚蔬菜健康风险评估

THQ法假定污染物吸收量等于摄入量,以人体摄入污染物剂量与参考剂量的比值作为评价标准。该值大于1,则暴露人群有明显的健康风险。从河北省大棚蔬菜健康风险评估结果(表5)来看,单一重金属的THQ和复合重金属的TTHQ均小于1,说明河北省大棚蔬菜重金属不存在明显的人体健康风险。但是,四个蔬菜产区以及不同重金属健康风险值存在较大差异,从四个产区蔬菜的复合重金属TTHQ来看,藁城>永年>青县>定州,其中藁城的TTHQ高于1,相关暴露人群存在一定的健康风险,其次是永年,而定州和青县的风险较小。河北省蔬菜单一重金属的THQ值由大到小为Cr>Ni>Cd>Pb>As, Cr的THQ值高于0.5,其他元素的THQ值均小于0.1,说明河北省蔬菜中Cr存在一定的健康风险,其中,藁城产区蔬菜中Cr

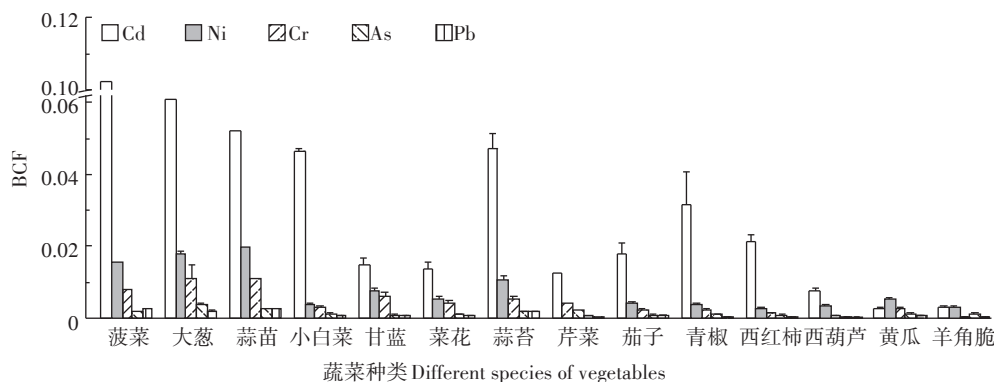


图1 不同蔬菜对5种重金属富集系数的比较

Figure 1 The BCFs of heavy metals in different species of vegetables

表5 河北省大棚蔬菜的健康风险评估结果

Table 5 The health risk assessment of greenhouse vegetables in Hebei Province

蔬菜产区 Vegetable bases	人群 Groups	THQ					TTHQ
		Cr	Ni	Cd	Pb	As	
永年	成人	0.583	0.031	0.021	0.019	0.001	0.655
	儿童	0.765	0.040	0.027	0.025	0.002	0.859
定州	成人	0.046	0.007	0.022	0.008	0.001	0.084
	儿童	0.060	0.009	0.029	0.011	0.001	0.110
青县	成人	0.076	0.007	0.007	0.009	0.001	0.099
	儿童	0.100	0.009	0.009	0.011	0.001	0.130
藁城	成人	1.088	0.050	0.027	0.025	0.002	1.192
	儿童	1.428	0.065	0.035	0.033	0.003	1.564
河北省	成人	0.577	0.029	0.021	0.018	0.001	0.647
	儿童	0.758	0.038	0.028	0.023	0.002	0.848

的THQ值高于1,说明藁城蔬菜Cr存在明显的健康风险,应该引起关注。另外,无论是单一重金属的THQ值还是复合重金属的TTHQ值均为儿童高于成人,对儿童的健康风险应引起重视。

3 讨论

3.1 河北省大棚土壤中重金属元素累积来源分析

河北省大棚菜地土壤中Cd累积较明显,Cr有轻微累积。研究表明农用化肥尤其是磷肥中Cd含量较高,而且磷肥中的Cd超过80%会保留在土壤中^[19-20]。四个蔬菜产区底肥多施用含钙镁磷等成分的复合肥和磷酸二铵。推测磷肥可能是河北省大棚菜地土壤Cd污染的主要来源。另外,青县大棚菜地中的Cd平均含量在四个蔬菜产区中最高,可能由于青县是典型的大棚蔬菜种植区,大量、长期施用畜禽粪便有机肥和含磷化肥,导致Cd累积严重。另外,大棚蔬菜常用地膜栽培,地膜生产过程中加入含Cd的热稳定剂,这也可能是Cd累积的原因^[21-22]。茹淑华等^[23]研究表明,河北省集约化养殖场鸡粪中Cr含量显著高于猪粪和牛粪,分别是猪粪和牛粪的1.29、1.67倍,超标率达33.33%。从施用有机肥种类来看,四个产区大棚中有机肥多施鸡粪,藁城大棚菜地中Cr超背景值比率最高,为66.7%,同时其施用的鸡粪量也是四个产区中最多,因此推测大棚土壤中Cr污染可能与施有机肥尤其是施用鸡粪有关。另外,研究^[20]显示河北省有些菜地是由老棉田或其他经济作物田改造而来,曾有过污水灌溉、使用含重金属农药的历史,也会残留大量的重金属污染物,这也可能是重金属累积的原因。

3.2 蔬菜中重金属累积分析

本研究藁城蔬菜中Cr含量超标率达53.33%,一部分原因是藁城采集的蔬菜中叶菜类蔬菜(菠菜、大葱)比例相比其他产区偏高,占到1/3,叶菜类蔬菜可以通过叶片从大气中吸收气态或颗粒态的重金属元素,吸收能力较高^[24],造成藁城蔬菜中Cr含量整体偏高;对照土壤中Cr含量(表3)发现,藁城大棚土壤中Cr含量在四个产区中最高,说明土壤中重金属Cr总量与蔬菜吸收量具有一定的相关性。土壤重金属累积分析表明,藁城土壤中Cr含量高可能与其施用大量鸡粪有关,因此,藁城应该减少有机肥施用量。

本研究中四个蔬菜产区土壤中Cd含量均高于背景值,累积最明显,然而蔬菜中Cd含量均较低,平均约为限量值的6.1%,说明蔬菜中Cd含量除了与土壤中Cd含量有关外,还受其他因素影响。研究表明影响蔬菜吸收重金属的因素众多,诸如:土壤理化性质,土壤中重金属元素含量、形态分配、生物有效性,蔬菜品种、种植管理条件以及空间差异等^[2-6,22,25-27],因此研究蔬菜中重金属含量时,除了考虑土壤中重金属含量外还应关注其他因素可能造成的影响。

本研究中不同地区的同种蔬菜中重金属含量不尽相同,如藁城西红柿中Ni含量是青县的10.8倍,但是藁城土壤中Ni含量(13.2 mg·kg⁻¹)与青县(13.1 mg·kg⁻¹)相当,也就是说藁城西红柿对Ni的富集系数高于青县,这很可能与蔬菜品种、种植管理条件相关。许多文献报道的不同地方同一蔬菜品种对重金属的富集能力不尽相同,甚至差异很大,如不同地区甘蓝^[6,26,28]对Cr的富集系数在0.000 4~0.015 6之间,最大值是最小值的39倍;同一地区不同品种蔬菜对同一种重金属的富集系数也不同,如两个不同品种菜心在同一地区种植,品种1与品种2对Cr的富集系数分别为0.000 09、0.002 04,相差21.67倍^[29]。因此,对于同一种蔬菜,在重金属含量较高的大棚中,应有选择地种植富集能力弱的品种。本研究得出河北省大棚蔬菜中重金属对人体的健康风险最高的是Cr,这与调查的华北地区蔬菜、秦皇岛蔬菜得出的结论一致^[18,30],值得关注。

4 结论

(1)河北大棚土壤主要是Cd和Cr累积普遍,与河北省表层土壤背景值相比,超标率分别为100.0%、40.6%,Pb、As有局部点位富集现象。地累积指数评价结果表明除Cd为轻度-中等累积污染外,其他元素

均为无累积污染。

(2)除 15.63%的蔬菜中 Cr 超标外,所调查的蔬菜中 Ni、Cd、Pb、As 含量均不超标。菠菜、大葱、蒜苗对 5 种重金属的富集系数均相对较大,不同类型蔬菜对 5 种重金属富集能力均为叶菜类>根茎类>球茎类>果菜类,对不同重金属富集能力为 Cd>Ni>Cr>As>Pb。

(3)河北省大棚蔬菜重金属总体不存在明显的人体健康风险,但是藁城蔬菜 Cr 存在明显的健康风险,应该引起关注。

参考文献:

- [1] 曾希柏,李连芳,梅旭荣. 中国蔬菜土壤重金属含量及来源分析[J]. 中国农业科学, 2007, 40(11):2507-2517.
ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, MEI Xu-rong. Heavy metal content in soils of vegetable-growing lands in China and source analysis[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(11):2507-2517.
- [2] 宋波,陈同斌,郑袁明,等. 北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(8):1343-1353.
SONG Bo, CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, et al. A survey of cadmium concentrations in vegetables and soils in Beijing and the potential risks to human health[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(8):1343-1353.
- [3] 陈同斌,宋波,郑袁明,等. 北京市蔬菜和菜地土壤砷含量及其健康风险分析[J]. 地理学报, 2006, 61(3):297-310.
CHEN Tong-bin, SONG Bo, ZHENG Yuan-ming, et al. Arsenic accumulation in soils for different land use types in Beijing[J]. *Geographical Research*, 2006, 61(3):297-310.
- [4] 陈同斌,宋波,郑袁明,等. 北京市菜地土壤和蔬菜铅含量及其健康风险评估[J]. 中国农业科学, 2006, 39(8):1589-1597.
CHEN Tong-bin, SONG Bo, ZHENG Yuan-ming, et al. A survey of lead concentrations in vegetables and soils in Beijing and their health risks [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(8):1589-1597.
- [5] 陈同斌,宋波,郑袁明,等. 北京市菜地土壤和蔬菜镍含量及其健康风险[J]. 自然资源学报, 2006, 21(3):349-361.
CHEN Tong-bin, SONG Bo, ZHENG Yuan-ming, et al. A survey of nickel concentrations in vegetables and soils in Beijing and their health risks[J]. *Journal of Natural Resources*, 2006, 21(3):349-361.
- [6] 宋波,高定,陈同斌,等. 北京市菜地土壤和蔬菜铬含量及其健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2006, 26(10):1707-1715.
SONG Bo, GAO Ding, CHEN Tong-bin, et al. A survey of chromium concentrations in vegetables and soils in Beijing and the potential risks to human health[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(10):1707-1715.
- [7] 宋启道,方佳,王富华,等. 广东省主要蔬菜产地土壤中重金属含量调查与评价[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(5):91-93.
SONG Qi-dao, FANG Jia, WANG Fu-hua, et al. A survey of contents of heavy metal and evaluation on main vegetable production areas in Guangdong Province[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2008, 30(5):91-93.
- [8] 刘苹,杨力,于淑芳,等. 寿光市蔬菜大棚土壤重金属含量的环境质量评价[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5):66-71.
LIU Ping, YANG Li, YU Shu-fang, et al. Evaluation on environmental quality of heavy metal contents in soils of vegetable greenhouses in Shouguang City[J]. *Research of Environmental Science*, 2008, 21(5):66-71.
- [9] 楚纯洁,王章涵,周金凤,等. 设施菜地和露天菜地的土壤重金属含量及累积特征[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(4):125-132.
CHU Chun-jie, WANG Zhang-han, ZHOU Jin-feng. Contents and accumulation characteristics of heavy metal in open and protected vegetable soils[J]. *Journal of Northwest A&F University (Nat Sci Ed)*, 2013, 41(4):125-132.
- [10] 李德成,李忠佩,周祥,等. 不同使用年限蔬菜大棚土壤重金属含量变化[J]. 农村生态环境, 2003, 19(3):38-41.
LI De-cheng, LI Zhong-pei, ZHOU Xiang, et al. Contents of heavy metal elements in soils of vegetable greenhouses different in age[J]. *Rural Eco-Environment*, 2003, 19(3):38-41.
- [11] 李见云,候彦林,化全县,等. 大棚设施土壤养分和重金属状况研究[J]. 土壤, 2005, 37(6):626-629.
LI Jian-yun, HOU Yan-lin, HUA Quan-xian, et al. Variation of soil nutrient and heavy metal concentration in greenhouse soils[J]. *Soils*, 2005, 37(6):626-629.
- [12] 陈永,黄标,胡文友,等. 设施蔬菜生产系统重金属积累特征及生态效应[J]. 土壤学报, 2013, 50(4):693-702.
CHEN Yong, HUANG Biao, HU Wen-you, et al. Heavy metal accumulation in greenhouse vegetable production systems and its ecological effects[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(4):693-702.
- [13] 河北省人民政府办公厅,河北省统计局. 河北农村统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2015:85-88.
General Office of the Peoples' Government of Hebei Province, Hebei Provincial Bureau of Statistics. Hebei rural statistical yearbook [M]. Beijing:China Statistics Press, 2015:85-88.
- [14] 何东明,王晓飞,陈丽君,等. 基于地累积指数法和潜在生态风险指数法评价广西某蔗田土壤重金属污染[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2):126-131.
HE Dong-ming, WANG Xiao-fei, CHEN Li-jun, et al. Assessment on heavy metals contaminations of sugarcane soil in Guangxi Province by the geo-accumulation index and potential ecological risk index[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(2):126-131.
- [15] 国家环境保护局,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, 1990:326-359.
National Environmental Protection Agency, China National Environmental Monitoring Centre. The background values of soil elements of China[M]. Beijing:China Environmental Science Press. 1990:326-359.
- [16] USEPA. Risk-based concentration table[R]. Washington D C:United States Environmental Protection Agency, 2000.
- [17] WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants[R]. Geneva:World Health Organization, 1993.

- [18] 冯宇佳, 赵全利, 孙洪欣, 等. 华北地区菜田土壤-蔬菜重金属污染状况和健康风险评价[J]. 河北农业大学学报, 2017(1):1-7.
FENG Yu-jia, ZHAO Quan-li, SUN Hong-xin, et al. Assessment of soil-vegetable contamination and health risk of heavy metals in vegetables around north China[J]. *Journal of Agriculture University of Hebei*, 2017(1):1-7.
- [19] Tayler M D. Accumulation of cadmium derived from fertilizers in New Zealand soil[J]. *Sci Total Environ*, 1997, 208(1/2):123-126.
- [20] 王丽英, 陈丽莉, 张彦才, 等. 河北省设施蔬菜土壤微量金属元素状况评价及来源分析[J]. 华北农学报, 2009, 24(S2):268-272.
WANG Li-ying, CHEN Li-li, ZHANG Yan-cai, et al. The Evaluation and sources analysis of heavy metal and micro-element in soil for protected vegetable in Hebei Province[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2009, 24(S2):268-272.
- [21] 孔晓乐, 吴重阳, 曹靖, 等. 干旱地区设施土壤和蔬菜重金属含量及人体健康风险——以白银市为例[J]. 干旱区资源与环境, 2014, 28(1):92-97.
KONG Xiao-le, WU Chong-yang, CAO Jing, et al. A survey of heavy metal concentrations in soils and vegetables in Baiyin greenhouse production and their health risk[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2014, 28(1):92-97.
- [22] Gou X, Li Y, Wang G, et al. Heavy metal concentrations and correlations in rain-fed farm soils of Sifangwu village, central Gansu Province, China[J]. *Land Degradation & Development*, 2007, 18(1):77-88.
- [23] 茹淑华, 苏德纯, 张永志, 等. 河北省集约化养殖场畜禽粪便中重金属含量及变化特征[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 3(6):533-539.
RU Shu-hua, SU De-chun, ZHANG Yong-zhi, et al. Contents and characteristics of heavy metals in the livestock and poultry manure from the large-scale farms in Hebei Province, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(6):533-539.
- [24] 杨晶, 赵云利, 甄泉, 等. 某污灌区土壤与蔬菜重金属污染状况及健康风险评价[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(2):234-238.
YANG Jing, ZHAO Yun-li, ZHEN Quan, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of soil and vegetable in a sewage-irrigated area[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, 30(2):234-238.
- [25] 崔晓峰, 李淑仪, 丁效东, 等. 珠江三角洲地区典型菜地土壤与蔬菜重金属分布特征研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):130-135.
CUI Xiao-feng, LI Shu-yi, DING Xiao-dong, et al. Contents of heavy metals in soil and vegetables at typical vegetable plot in the Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):130-135.
- [26] 王彦斌, 杨一鸣, 曾亮, 等. 甘肃省榆中县菜地土壤与蔬菜中重金属含量及健康风险评估[J]. 干旱地区农业研究, 2015, 33(6):234-241.
WANG Yan-bin, YANG Yi-ming, ZENG Liang, et al. A survey of heavy metals concentrations in vegetables and soils in Yuzhong County of Gansu Province and their health risk[J]. *Agriculture Reserch in the Arid Areas*, 2015, 33(6):234-241.
- [27] Bi X Y, Ling S Y, Li X D. A novel *in situ* method for sampling urban soil dust: Particle size distribution, trace metal concentrations, and stable lead isotopes[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177:48-57.
- [28] 汪雅谷, 卢善玲, 吴其乐, 等. 上海地区绿色食品蔬菜中若干污染物容许限量的初步探讨[J]. 上海农业学报, 1997, 13(3):16-20.
WANG Ya-gu, LU Shan-ling, WU Qi-le, et al. A primary study on tolerance limits of some pollutants in green food vegetables in Shanghai region[J]. *Acta Agriculture Shanghai*, 1997, 13(3):16-20.
- [29] 邹素敏, 杜瑞英, 文典, 等. 不同品种蔬菜重金属污染评价和富集特征研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(4):714-720.
ZOU Su-min, DU Rui-ying, WEN Dian, et al. Enrichment characteristics analysis and assessment on heavy metal contamination of different vegetables[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 26(4):714-720.
- [30] 任艳军, 马建军. 秦皇岛市蔬菜中重金属污染状况及健康风险分析[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(2):79-84.
REN Yan-jun, MA Jian-jun. Concentration analysis in vegetables of Qinhuangdao City and their health-threatening hazards assessment of heavy metals[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(2):79-84.