

# 大气沉降及土壤扬尘对天津城郊蔬菜重金属含量的影响

程珂, 杨新萍\*, 赵方杰

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

**摘要:**为探究土壤重金属污染对蔬菜中重金属含量的影响,并分析蔬菜中重金属的主要来源,以天津城郊存在土壤重金属镉(Cd)超标风险的蔬菜基地为对象,施用特制含锌(Zn)、含锰(Mn)商品有机肥,对土壤和当地常见叶菜类蔬菜(油菜、芹菜、大白菜、生菜、葱)中重金属含量进行了测定。结果显示,该蔬菜基地土壤重金属有效性低,蔬菜中重金属含量均符合国家食品安全标准,施用含Zn、含Mn有机肥对蔬菜重金属含量无显著影响。针对蔬菜基地可能的重金属污染来源,监测了蔬菜基地周边大气沉降物重金属含量,对比监测清洗蔬菜与未清洗蔬菜的重金属含量,并通过计算蔬菜样品中重金属含量与钛(Ti)含量的比值关系,估算大气沉降和土壤扬尘对蔬菜样品重金属含量的贡献。结果表明,大气沉降和土壤扬尘对蔬菜中镉(Cd)、砷(As)、铅(Pb)、铬(Cr)的贡献率分别达到33.7%、83.7%、72.8%和71.0%,该地区蔬菜中的As、Pb、Cr主要来自吸附于表面的大气沉降和土壤扬尘,食用前仔细清洗能有效减少蔬菜中重金属含量。由此可见,从控制蔬菜重金属污染源头的角度分析,当地应优先监控大气沉降带来的蔬菜重金属污染风险。

**关键词:**重金属污染;蔬菜地;大气沉降;镉;有机肥

**中图分类号:**X503.231 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)10-1837-09 **doi:**10.11654/jaes.2015.10.001

## Effects of Atmospheric and Dust Deposition on Content of Heavy Metals in Vegetables in Suburbs of Tianjin

CHENG Ke, YANG Xin-ping\*, ZHAO Fang-jie

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** Soils in the suburban vegetable fields in China may have a high risk of heavy metal contamination. A field experiment was conducted in a vegetable field with an elevated cadmium content in the soil near Tianjin to investigate the effects of zinc and manganese fertilizers on cadmium uptake by different leafy vegetables and to estimate the contribution of atmospheric and dust deposition on heavy metal content in vegetables. Results showed that the availability of cadmium and other heavy metals in the soils was low and all vegetables produced met the national food safety standards for heavy metals. Furthermore, applications of organic fertilizers enriched with either zinc or manganese had no significant effects on heavy metal content in the vegetables. Three methods were used to investigate the possible sources of heavy metal contamination in vegetables, including monitoring atmospheric deposition, comparing heavy metal content in washed and unwashed vegetables and calculating the relationship between heavy metals and titanium content in vegetables. Results showed that atmospheric deposition and soil dust contributed to 33.7%, 83.7%, 72.8% and 71.0%, respectively, of the total content of cadmium, arsenic, lead and chromium in unwashed vegetables. Washing significantly reduced heavy metal content in vegetables. Therefore, priority should be given to monitoring heavy metal contamination in vegetables caused by atmospheric deposition.

**Keywords:** heavy metal contamination; vegetable field; atmospheric deposition; cadmium; organic fertilizer

随着工业的高速发展,我国部分农田遭到了重金属污染,2014年环境保护部和国土资源部发布的全

国土壤污染状况调查公报显示,全国土壤总超标率达到16.1%,其中重度污染点位所占比例达到1.1%,污染类型以无机污染为主,有机污染次之,复合型污染较少,南方土壤污染程度重于北方<sup>[1]</sup>。近年来,随着我国工业化和城镇化的高速发展,大量重金属和类金属物质排入环境中,南方部分地区土壤酸化导致的土壤中Cd有效性的提高以及部分农作物对重金属较高的富集能力,造成部分农产品重金属含量超标<sup>[2]</sup>。1996

收稿日期:2015-04-08

基金项目:环保部行业科研专项(201409041);公益性行业(农业)科研专项(201403015,201403014-5);农田土壤重金属修复技术(HY0019)

作者简介:程珂(1990—),男,安徽宣城人,硕士研究生,从事土壤污染与控制研究。E-mail:2012103044@njau.edu.cn

\*通信作者:杨新萍 E-mail:xpyang@njau.edu.cn

年,付玉华等<sup>[3]</sup>对沈阳市周边部分乡村的农田土壤重金属调查结果显示,Cd 超标率高达 90%以上;20 世纪 90 年代的调查结果表明,天津市蔬菜田土壤中 Cd、As、Pb、Cr 等几种主要重金属元素含量高于当地农业土壤本底值一倍以上<sup>[4]</sup>。目前一些地方的蔬菜、瓜果中重金属含量已经达到甚至超过了国家规定的食品中污染物限量标准<sup>[5]</sup>,如北京市部分蔬菜 Cd 含量较高,超过了食品卫生标准的限定值,尤其是叶菜类和根茎类蔬菜,对人体健康产生了潜在的威胁<sup>[6]</sup>。Cd 对人体的危害包括造成骨质疏松、肾功能衰竭,甚至引起多种癌变等<sup>[7]</sup>;As 对人体的危害包括引起皮肤癌、心血管等疾病;Pb 能够导致人体中枢神经系统神经功能损伤<sup>[8]</sup>,还会对消化、免疫和生殖等系统造成影响,引起贫血、心肌损伤和生殖障碍等疾病<sup>[9]</sup>。由于工业废气、汽车尾气的排放,大气污染已经成为很多地区主要污染之一,Pandey 等<sup>[10]</sup>在印度某降雨量较低区域对多种蔬菜的研究结果显示,大气沉降已经成为当地蔬菜中 Cd 等重金属的主要来源。张乃明等<sup>[11]</sup>对太原市大气沉降和土壤重金属含量的研究表明,当地大气总悬浮颗粒物(TSP)普遍超标,Pb 的大气沉降输入与污灌输入贡献量相当。

天津市东丽区水资源贫乏,农地水资源拥有量仅为  $3900 \text{ m}^3 \cdot \text{hm}^{-2}$ ,为全国均值的 14.8%。由于水资源短缺,利用污水灌溉比较普遍。在天津市三大污灌区中,北排污河污灌区位于东丽区,目前污灌面积约  $2700 \text{ hm}^2$ ,占全区总耕地面积的 40%,该区污灌历史一般在 25~34 年间。污水灌溉虽是一项有效的节水措施,但同时也使一些重金属元素进入土壤中,通过农作物富集进入食物链,是农田土壤中 Cd 的重要来源<sup>[12]</sup>。在污灌区上游的菜地,除污灌外,从 20 世纪 60 年代到 70 年代也曾施用污泥,施用面积约  $1130 \text{ hm}^2$ ,施用量在  $75 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$  以上<sup>[13]</sup>。调查发现,在所选蔬菜基地东南方向数公里处存在火力发电厂,可能为一个重要的大气污染源。

蔬菜是人类日常饮食必不可少的一部分,也是一种重要的经济作物<sup>[14]</sup>,随着人们的生活水平不断提高,对于蔬菜的需求也不断提高,因此蔬菜的健康风险越来越得到人们的重视。研究者为了寻找减少蔬菜中重金属含量的有效方法进行了各种试验,例如:向土壤中添加石灰等改良剂,使改良剂与土壤中 Cd 发生吸附、络合等反应,降低土壤中有效态 Cd 含量,减少植物对 Cd 的吸收<sup>[15-17]</sup>;在农业生产中合理施用农药化肥<sup>[18]</sup>,减少农作物对重金属的吸收;选育低积累

作物品种<sup>[19]</sup>等。我们前期进行的盆栽试验及其他研究者的试验结果表明,在 Cd 污染土壤中,施加 Zn 能有效降低蔬菜对 Cd 的吸收<sup>[20-22]</sup>。

为了降低蔬菜中 Cd 含量,确保蔬菜农田所生产的蔬菜品质满足食品安全国家标准<sup>[5]</sup>的要求,本文以天津市东丽区某蔬菜基地为研究对象,在符合国家标准的商品有机肥中添加适量 Zn、Mn,施用于蔬菜农田,研究外源 Zn、Mn 对于不同种类叶菜类蔬菜中重金属含量的影响,寻求经济、简便且能有效提高蔬菜品质的措施,同时分析大气沉降和土壤扬尘对蔬菜中重金属含量的可能影响,探究蔬菜中重金属的主要来源,从污染源头加以控制。

## 1 材料与方法

### 1.1 蔬菜及化肥种类

根据当地农民的种植习惯及市场需求,确定大田种植的蔬菜种类包括油菜、芹菜、大白菜、生菜、葱和空心菜等多种当地常见的叶菜类蔬菜。

试验方法为施用含 Zn、含 Mn 特制有机肥,有机肥为南京农业大学“江苏省固体有机废弃物资源化利用高技术研究重点试验室”研制并市场化的商品有机肥,Zn 肥、Mn 肥由购买自山东邹平化工厂的工业级一等品  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zn 含量为 36.31%)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Mn 含量为 32.54%)分别与有机肥混合制成。

### 1.2 试验方法

试验共取蔬菜基地  $0.667 \text{ hm}^2$  农田,位于天津市主城区东北方向( $39^\circ 12' 45.05'' \text{N}$ ,  $117^\circ 19' 04.37'' \text{E}$ )。自 2013 年 9 月起,至 2014 年 12 月结束,先后种植多批蔬菜样品。设置空白对照组,以“CK”标记;Zn 肥分 2 种处理,施用量为  $10$ 、 $20 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,分别以 Zn1、Zn2 标记;Mn 肥分 2 种处理,施用量为  $20$ 、 $40 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,分别以 Mn1、Mn2 标记;未添加 Zn、Mn 处理的有机肥处理组以“有机”标记。施加 Zn 肥、Mn 肥的蔬菜田中有机肥施用量与单独施加有机肥处理的用量相同,均为  $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。每个处理设置 3~4 组重复,随机布置于田间小区。

### 1.3 取样与分析

所有蔬菜样品成熟时,均取地上部可食部位整株带回,去掉明显腐烂及枯萎的外叶和根,用自来水反复冲洗,去除蔬菜表面及叶片间夹带的泥土,再用  $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  超纯水清洗 2 遍,吸水纸拭去表面水分,放入鼓风烘箱中  $60^\circ \text{C}$  烘干至恒重。随后使用石墨消解炉(ED54, Lab Tech)用硝酸-高氯酸法<sup>[23]</sup>消解,消

解结束后转入 50 mL 干净离心管中待测重金属含量。每个蔬菜样品对应取土样 1~2 kg, 风干后磨碎分别过 10 目筛, 用 DTPA 浸提法<sup>[24]</sup>测定重金属有效态含量; 过 20 目筛, 测定 pH、有机质含量; 过 100 目筛, 用石墨消解炉(ED54, Lab Tech)消解<sup>[25]</sup>, 消解完成后转入 50 mL 干净离心管中待测重金属含量。

取样过程中为了考察大气沉降物对蔬菜重金属污染的影响, 设置沉降桶, 收集试验区范围的大气沉降物。将直径为 20 cm 的塑料圆桶固定于田间电线杆距离地面 2 m 处, 若遇降雨、大风天气, 拟采用塑料膜封紧桶口, 防止桶内大气沉降物受到干扰。在试验田范围内均匀布点, 共设置 4 个沉降桶。2014 年 3 月设置沉降桶, 7 月份天气预报有降雨时, 取回沉降桶中大气沉降物(2014 年 3—7 月收集大气沉降物期间未出现强风、大雨等天气), 按照与土样相同的方法进行消解和测定重金属含量。

所有消解样品重金属均使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION-300x, Perkin Elmer)测定 Cd、Zn、Mn、Cr、As、Pb、Ti 等元素。

#### 1.4 数据处理

使用 Sigmaplot 9.0 及 Excel 2013 等软件对数据进行统计分析及绘图, 所有蔬菜中重金属含量数据均为平均值, 使用 SPSS 20 进行数据方差分析, 差异显著水平为  $P<0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验蔬菜田土壤理化性质

试验蔬菜田土壤 pH 范围 7.68~8.09, 有机质范围为 7.61~8.26 g·kg<sup>-1</sup>, 其他理化性质见表 1。对比土壤环境质量标准<sup>[26]</sup>与表 1 中数据可以看出, 该地区农田土壤 Cd 存在一定程度超标风险, As、Pb、Cr、Zn 等重金属含量均低于土壤环境质量标准规定限量, 不存在超标问题, 即该地区农田土壤并未受到重金属污染。

### 2.2 不同施肥处理对蔬菜中重金属含量的影响

添加两种 Zn 肥处理、两种 Mn 肥处理及有机肥处理后油菜、芹菜、大白菜和生菜等 4 种蔬菜中重金属含量结果如图 1 所示。施用有机肥、含 Zn、含 Mn 特制有机肥等处理条件下, 生菜、大白菜、油菜样品中重金属含量与对照相比均无显著变化, 芹菜中的 Pb 含量与对照相比显著下降, 但不同施肥处理间芹菜中 Pb 含量无显著差异, 添加 Zn、Mn 对油菜、芹菜、大白菜和生菜中 Cd、As、Pb、Cr 重金属含量无显著影响。对比图 1 中 4 种蔬菜各自地上部不同重金属的含量,

表 1 试验农田土壤基本理化性质(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 1 Basic physical and chemical properties of experimental soil(mg·kg<sup>-1</sup>)

| 元素<br>Element | 重金属含量<br>Heavy metal<br>content | DTPA 可提取<br>态含量 DTPA<br>extractable<br>content | 土壤环境质量标准<br>Soil environment<br>quality standard<br>(pH>7.5) |
|---------------|---------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Cd            | 0.46~0.55                       | 0.39~0.45                                      | 0.60                                                         |
| As            | 8.52~10.24                      | 1.21~1.73                                      | 20                                                           |
| Pb            | 26.17~32.24                     | 5.93~6.71                                      | 50                                                           |
| Cr            | 7.25~7.79                       | 57.22~79.03                                    | 250                                                          |
| Zn            | 103.93~196.07                   | 17.92~23.64                                    | 300                                                          |

油菜中的 As 含量超出芹菜、大白菜、生菜中的 As 含量近 4 倍; 油菜、芹菜、生菜中 Cd 含量均在 0.4 mg·kg<sup>-1</sup> 左右, 大白菜中的 Cd 含量在 0.2 mg·kg<sup>-1</sup> 左右, 比其他 3 种蔬菜中 Cd 含量低近 50%。食品安全标准中污染物限量值<sup>[9]</sup>规定的蔬菜中 Cd、As、Pb、Cr 4 种重金属限量指标(蔬菜平均含水率 90%, 换算为以干重计)如表 2 所示, 对比图 1 可知, 油菜、芹菜、大白菜和生菜中 Cd、As、Pb、Cr 含量均未超过国家食品安全质量标准规定限值。

### 2.3 蔬菜中重金属来源分析

#### 2.3.1 蔬菜中重金属含量与钛(Ti)的关系

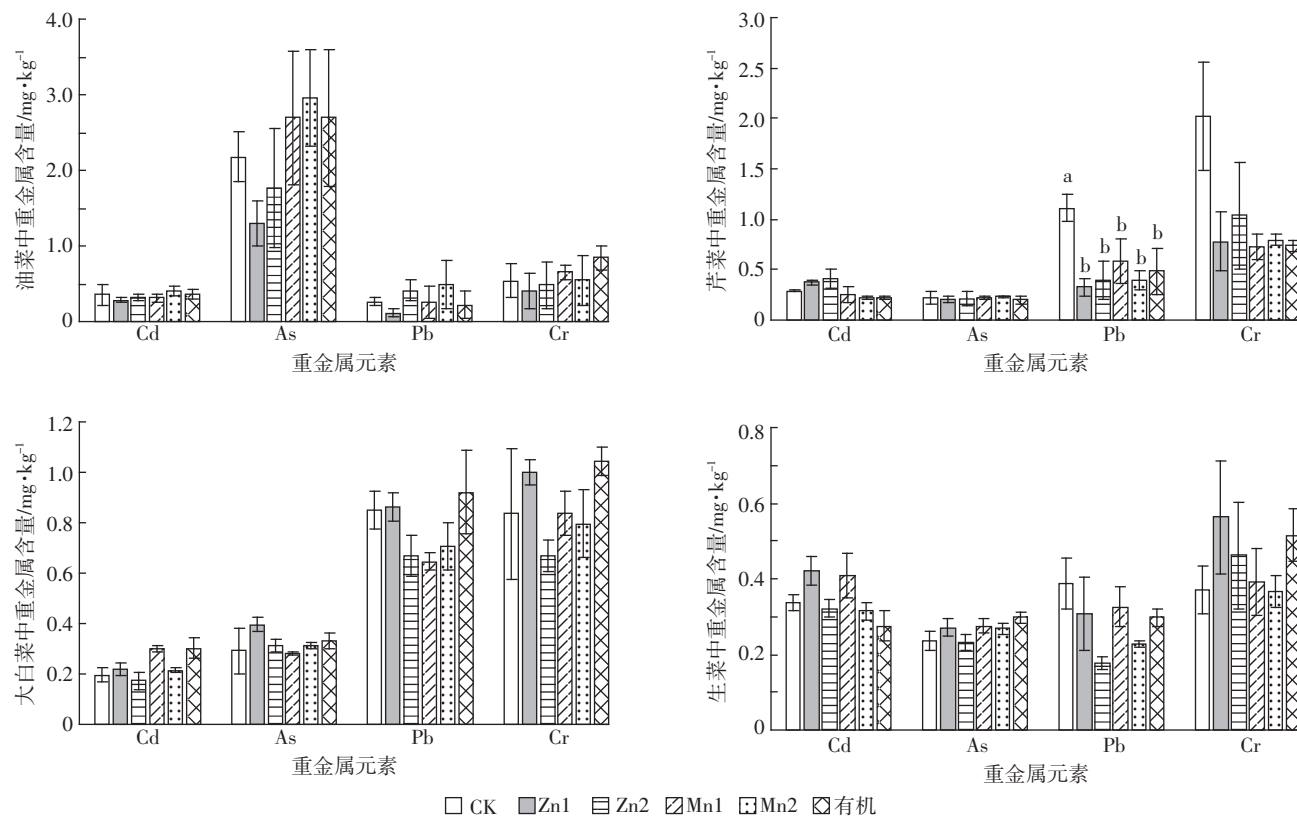
在取回的蔬菜样品中测得了一定浓度的 Ti。众所周知, Ti 是自然界广泛存在的一种金属元素, 由于 Ti 化合物的溶解度都比较低, 土壤中虽然 Ti 含量较高, 可溶态的 Ti 却很少, 植物通过根系从土壤中吸收的 Ti 也非常少<sup>[27]</sup>。章明奎等<sup>[28]</sup>的研究表明, 大气沉降是大白菜地上部 Cd、Pb、Hg 等重金属的主要来源, 我们推测蔬菜样品中的 Ti 主要来自于大气沉降和土壤扬尘的共同贡献。对取回的葱、油菜、大白菜等蔬菜样品中重金属元素进行测定, Cd、As、Pb、Cr 与 Ti 含量的关系如图 2 所示(葱和油菜为同批取回)。在葱、油菜、大白菜中, 重金属 As、Pb、Cr 与 Ti 含量均呈现较明显的线性关系, 而 Cd 含量与 Ti 含量的线性关系相比其他几种元素较差。在葱和油菜中, As、Pb、Cr 与 Ti 均显示较强的线性关系,  $R^2$  分别高达 0.82、0.68 和

表 2 食品安全标准(GB 2762S—2012)中  
Cd、As、Pb、Cr 限量指标

Table 2 Maximum permissible concentrations of cadmium, arsenic, lead, and chromium according to national food safety standards

| 元素 Element                                                           | Cd  | As  | Pb  | Cr  |
|----------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 限量 Maximum permissible concentrations/mg·kg <sup>-1</sup> dry weight | 2.0 | 5.0 | 3.0 | 5.0 |





图中不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ ), 未标明字母表示处理间无显著差异。

Different lower case letters indicate significant differences between treatments( $P < 0.05$ ), no significant differences in other cases.

图 1 不同处理对几种蔬菜中 Cd、As、Pb、Cr 含量的影响

Figure 1 Effects of different treatments on cadmium, arsenic, lead, and chromium content in different leafy vegetables

0.91。这种线性关系越强,说明蔬菜中重金属来自于植物表面而不是吸收自土壤的可能性越大。

### 2.3.2 清洗与未清洗蔬菜样品中重金属含量比较

在样品分析测定过程中,发现大气沉降和土壤扬尘对蔬菜重金属 As、Pb、Cr 含量可能有较大影响。因此,2013 年 9 月取样时,在试验蔬菜地附近农田中随机取未经任何施肥处理的几种蔬菜样品,包括油菜、葱、空心菜和生菜,小心采集地上部整株蔬菜,取样过程中避免沾染泥土。所有样品均分为两部分,一部分用自来水反复冲洗去除表面及叶片间附着泥土后再用  $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  超纯水洗净,另一部分不进行任何清洗,仅去除腐叶、黄叶,仔细除去蔬菜表面和叶片间附着泥土,并剪去根部避免沾染根部泥土,所有样品装入干净信封中置于鼓风烘箱中  $60^\circ\text{C}$  烘干至恒重,消解并测定重金属含量,结果如图 3 所示。清洗过的蔬菜样品中 As、Pb、Cr 含量明显低于未清洗样品,例如:未清洗油菜中 As 含量平均值为  $2.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,经清洗处理后下降至  $0.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;未清洗空心菜中 Pb 含量平均值为  $2.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,经清洗处理后下降至

$0.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以未清洗样品作为基准,计算清洗处理后油菜、葱、空心菜、生菜中 As、Pb、Cr 含量的降低率见表 3,计算公式为:

$$W = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \times 100\%$$

式中:W 为重金属含量降低率; $H_1$  为未清洗蔬菜中重金属含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $H_2$  为清洗蔬菜中重金属含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

大部分蔬菜样品中,清洗与未清洗处理蔬菜间 Cd 含量无显著差异,但清洗过的蔬菜样品中 Cd 含量均低于未清洗蔬菜样品。在所有清洗过的蔬菜样品

表 3 清洗处理后蔬菜样品中 Cd、As、Pb、Cr 含量的降低率(%)  
Table 3 Relative decrease in concentrations of cadmium, arsenic, lead, and chromium in vegetables after washing(%)

| 重金属 | 油菜 Rape | 葱 Shallot | 空心菜 Water spinach | 生菜 Lettuce |
|-----|---------|-----------|-------------------|------------|
| Cd  | 6.8     | 38.2      | 28.4              | 18.0       |
| As  | 75.2    | 84.0      | 24.5              | 46.0       |
| Pb  | 66.5    | 97.5      | 65.9              | 55.6       |
| Cr  | 78.8    | 98.1      | 74.0              | 73.6       |

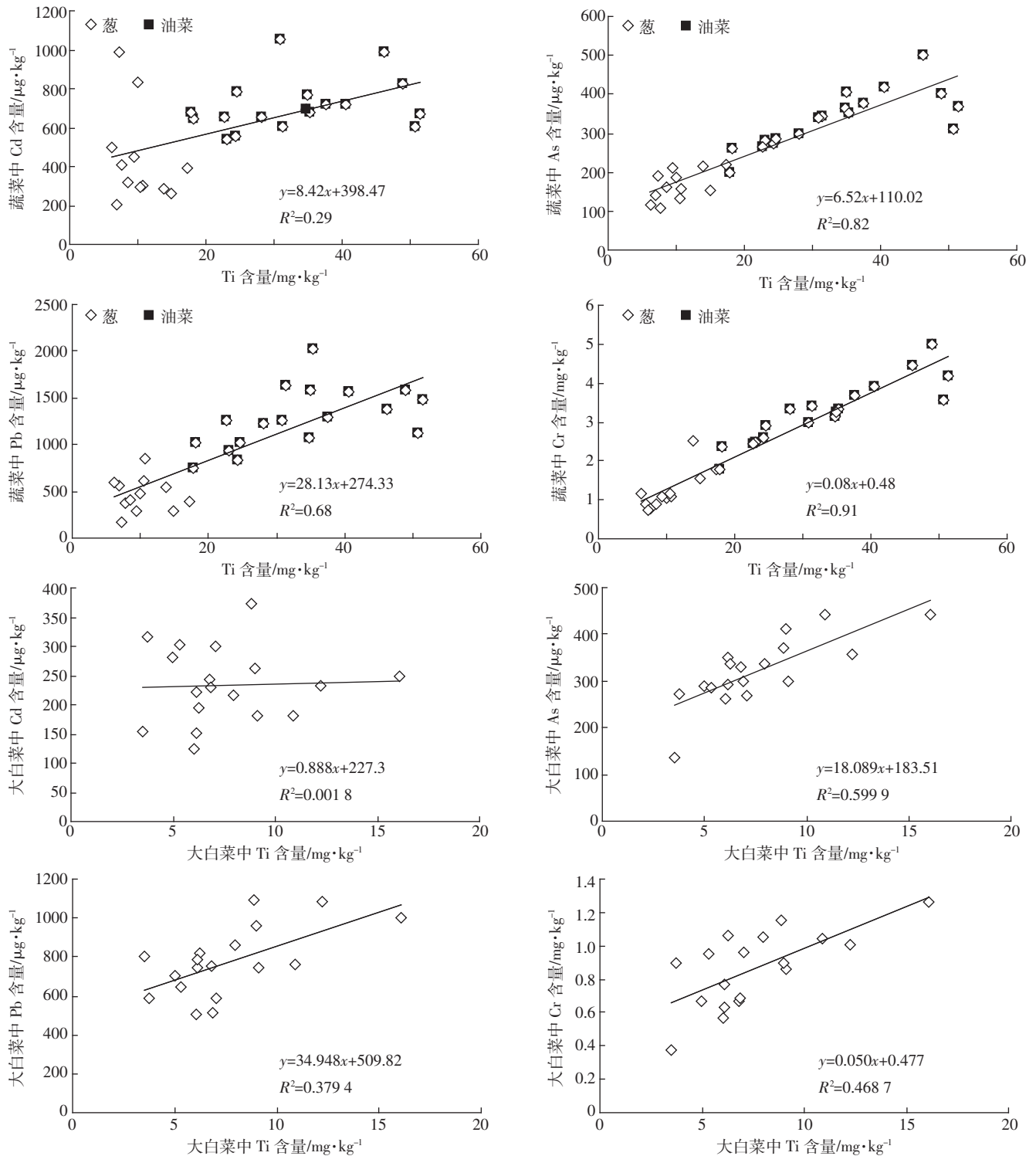


图2 蔬菜样品中重金属含量与 Ti 含量关系

Figure 2 Relationships between heavy metal and titanium concentrations in vegetable samples

中, Pb 和 Cr 含量均显著低于未清洗蔬菜样品, 除空心菜外, 清洗过的油菜、葱和生菜中 As 含量也显著降低。这些结果显示蔬菜中重金属可以通过清洗显著降低, 即主要来自于叶片表面, 大气沉降和土壤扬尘对该地区蔬菜中重金属 As、Pb、Cr 含量有很大影响。

## 2.4 大气沉降和土壤扬尘对蔬菜重金属含量的影响

### 2.4.1 大气沉降理论贡献率

根据清洗与未清洗的蔬菜样品中各重金属元素与 Ti 元素线性回归方程, 计算大气沉降理论贡献率。计算过程中假设该地区蔬菜完全不从土壤中吸收

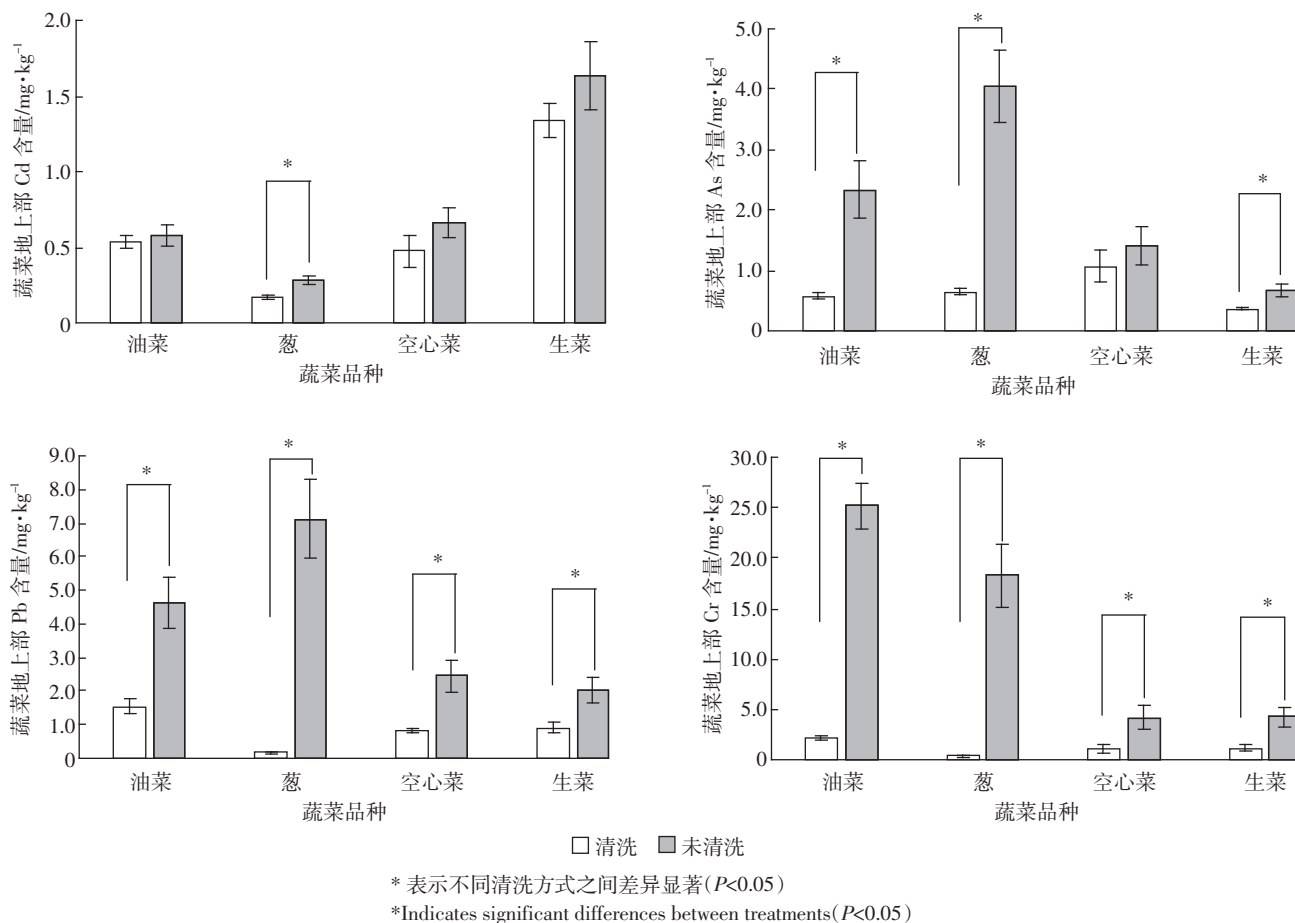


图3 清洗与未清洗植物样重金属含量对比

Figure 3 Comparison of heavy metal concentrations in vegetables between washed and unwashed samples

重金属 Ti, 蔬菜中的 Ti 完全来自于大气沉降。根据下列公式分别计算大气沉降中各元素理论贡献量以及贡献率:

$$C_i = KX$$

$$P = \frac{KX}{Y} \times 100\%$$

式中:  $C_i$  为蔬菜中来源于大气沉降物贡献的重金属含量理论值,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $P$  为蔬菜中大气沉降对重金属含量的理论贡献率;  $X$  为蔬菜中测得的 Ti 含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $Y$  为蔬菜中测得的各重金属元素含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $K$  为蔬菜中重金属含量与 Ti 含量关系回归方程斜率,  $K$  值越大, 表明土壤扬尘和大气沉降对蔬菜中重金属含量的贡献越大。

线性方程反向延长线与  $Y$  轴的交点得到的截距数值表示蔬菜完全不受大气沉降和土壤扬尘影响时, 从土壤中吸收的重金属含量, 结果如表 4 所示(大气沉降和土壤扬尘对蔬菜样品的重金属贡献率取所有蔬菜样品重金属贡献率的中值, 表征蔬菜样品中重金

属贡献率的平均水平)。未清洗蔬菜样品中重金属 As、Pb、Cr 大气沉降和扬尘贡献率均超过了 70%, 其中 As 贡献率高达 83.7%, 远高于清洗样品中 As 贡献率, Pb、Cr 贡献率也超过清洗蔬菜样品近 10%, 而大气沉降和扬尘对蔬菜样品中 Cd 含量的贡献率相对其他元素较低(该理论计算的前提条件是合理假设蔬菜完全不从土壤中吸收 Ti, 蔬菜中的 Ti 完全来自于大气沉降及土壤扬尘, 实际条件下蔬菜从土壤中吸收的 Ti 非常少, 对计算结果的影响可忽略不计)。这表明蔬菜表面附着的大气沉降和土壤扬尘对蔬菜重金

表4 土壤扬尘大气沉降对蔬菜样品 Cd、As、Pb、Cr 的理论贡献率(%)

Table 4 Estimated contributions of atmospheric deposition and soil dust to concentrations of Cd, As, Pb and Cr in washed and unwashed vegetable samples (%)

| 重金属元素                  | Cd   | As   | Pb   | Cr   |
|------------------------|------|------|------|------|
| 清洗样品 Washed samples    | 0.3  | 5.0  | 65.8 | 62.5 |
| 未清洗样品 Unwashed samples | 33.7 | 83.7 | 72.8 | 71.0 |

属 As、Pb、Cr 含量贡献很大,对 Cd 的贡献较小。

土壤重金属含量与蔬菜中同种重金属含量比值越大,植物表面大气沉降和土壤扬尘对植物体内该重金属含量的贡献率就越大,从表 1、表 4 可以看出,土壤中 Cd 含量与蔬菜中 Cd 含量比值接近于 1,因此大气沉降和土壤扬尘对蔬菜中 Cd 贡献率很低,蔬菜中的 Cd 大部分通过根系从土壤中吸收;而土壤中 As、Pb、Cr 含量远高于蔬菜中这些元素的含量,因此大气沉降和土壤扬尘对蔬菜中这 3 种元素贡献率较高。

#### 2.4.2 大气沉降对蔬菜重金属含量的实际贡献

对取回的大气沉降物进行消解处理,用 ICP-MS 测定其中重金属含量,计算大气沉降实际贡献量,公式为:

$$C_2 = \frac{M}{T_2} \times T_1$$

式中: $C_2$  为大气沉降对蔬菜重金属含量的实际贡献量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $M$  为大气沉降物中重金属含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $T_1$  为蔬菜中 Ti 含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $T_2$  为大气沉降物中 Ti 含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

比较大气沉降理论贡献量与实际贡献量(大气沉降理论贡献量为所有蔬菜样品计算理论贡献量的中值,实际大气沉降贡献量取所有大气沉降物样品贡献量平均值,未清洗与清洗蔬菜样品重金属含量差表征大气沉降与土壤扬尘的共同贡献值,为所有样品未清洗与清洗重金属含量差的中值),结果如图 4 所示。由于计算所得大气沉降对蔬菜中 Cd 的贡献较低,且清洗与未清洗蔬菜样品中 Cd 含量无明显差异,因此并未在图 4 中列出。对比看出,对于 Cr、As 两种元素,大气沉降理论贡献量与实际贡献含量相当,且与未清

洗和清洗蔬菜样品中重金属含量差接近。大气沉降对于蔬菜中的 Pb 实际贡献量远高于理论贡献量以及未清洗和清洗蔬菜样品中重金属含量差,原因可能是当地大气降尘中 Pb 含量较高,导致收集的大气沉降物 Pb 含量较高,计算所得大气沉降实际贡献高于理论贡献。

本研究中蔬菜田为天津近郊蔬菜生产地,每年 10 月底至第二年 2 月采用大棚种植,其他时间均为露天种植。我们取回的绝大部分蔬菜样品为露天种植,其中 2013 年 12 月取回的蔬菜样品为大棚内种植的油菜,与取回的露天种植油菜样品相比,重金属含量均显著降低,经计算, Cd、As、Pb、Cr 含量的降低率分别为 67.6%、54.8%、85.6%、82.2%,亦显现大气沉降和土壤扬尘对露天种植蔬菜中重金属含量的贡献。城市郊区大气沉降和扬尘为主要潜在污染源的条件下,大棚种植的蔬菜食用安全性较高。

以上结果表明该地区田间蔬菜中重金属主要来源于大气沉降和土壤扬尘,城市大气排放是大气沉降中最主要的来源之一,大气中的 Pb 主要来自煤炭、石油等的燃烧和冶金粉尘等, Cr 的主要来源则包括钢铁行业生产过程以及化石燃料的燃烧等<sup>[29]</sup>。目前,京津冀地区大气重金属背景浓度比 20 世纪 90 年代增大了好几倍,天津和塘沽等地大气中 Cd、As、Pb 等重金属的沉降量是国外监测结果的十几倍,且每个季节都具有较高的沉降强度<sup>[30]</sup>。雾霾污染期间大气颗粒物一般呈酸性,导致大气沉降到作物表面的金属具有较高的可溶性,对农作物及人体都具有较大危害<sup>[31]</sup>。天津市属于暖温带季风气候,夏季盛行偏南风,冬季主导风向偏北,春秋多西南风,全年主导风向为西南风。大气沉降物取样时间为 2014 年 3 月至 7 月,7 月为当地雨水较多的季节,需将沉降桶取回防止收集的大气沉降物受雨水影响,大气沉降样品取样时间较长,可表征当地春夏季大气沉降物的平均水平。蔬菜样品取样时间主要为夏季和秋季,样品的生长时段与大气沉降物收集时间虽未完全重叠,但是蔬菜生长及样品取样期间当地主导风向一致,且整个实验期间当地未发生能够显著影响大气沉降物成分的自然灾害,因此所取大气沉降具有一定代表性。该蔬菜基地位于天津市主城区东北方向,即主导风向的下风向,因而存在承接城区主要大气污染物的可能性。北方地区气候干燥,降水较少,春季多风,土壤扬尘很容易吸附在植物表面,加剧大气沉降和土壤扬尘带来的污染。

本研究将大气沉降和土壤扬尘作为同一污染源

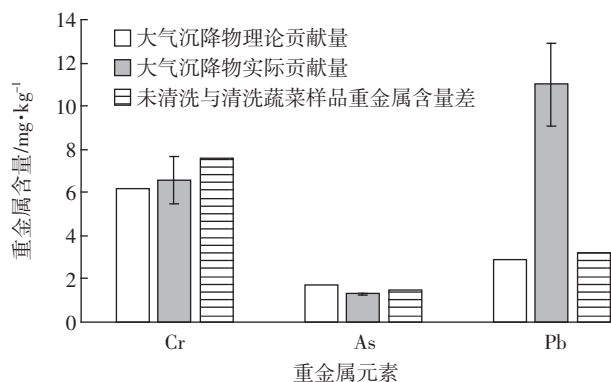


图 4 大气沉降理论贡献量、实际贡献量和未清洗与清洗蔬菜样品重金属含量差比较

Figure 4 Differences in theoretical contribution and actual contribution of atmospheric deposition and in metal content between washed and unwashed vegetables



进行研究,通过计算对蔬菜的理论贡献值和实际贡献值,说明当地蔬菜中 As、Pb、Cr 等重金属主要来自于大气沉降和土壤扬尘。但大气沉降和土壤扬尘各自对蔬菜中重金属含量的贡献,本研究所采用的方法均无法进一步明确区分,可通过稳定性同位素比率的方法,分别研究大气沉降和土壤扬尘各自对蔬菜中重金属的贡献。

### 3 结论

(1)存在土壤 Cd 污染风险的天津城郊的偏碱性蔬菜土壤(pH 大于 7.8)中,油菜、芹菜、大白菜和生菜等 4 种常见叶菜类蔬菜中重金属 Cd 含量远低于食品安全国家标准规定的限定值,不存在超标问题。添加外源 Zn、Mn 对于降低受试蔬菜中重金属 Cd、As、Pb、Cr 含量无显著影响。

(2)天津市城郊农田蔬菜可食部位重金属含量与大气降尘、土壤扬尘关系密切,大气沉降和土壤扬尘为当地蔬菜中重金属 As、Pb、Cr 的主要来源,而当地蔬菜中的 Cd 主要来自于根系从土壤吸收。

(3)在蔬菜污染高风险区,不仅要考虑从土壤中吸收重金属,还要考虑大气沉降和扬尘的影响,蔬菜在食用前进行认真地浸泡和清洗能有效减少大气污染带来的重金属附着物,保护人体健康。

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014.  
The Ministry of Environmental Protection, The Ministry of Land and Resources. Report on the national soil contamination survey[R]. 2014.
- [2] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 49(2): 750-759.
- [3] 付玉华,李艳金. 沈阳市郊区蔬菜污染调查[J]. 农业环境保护, 1999, 18(1): 36-37.  
FU Yu-hua, LI Yan-jin. Survey of vegetable pollution in suburban of Shenyang[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1999, 18(1): 36-37.
- [4] 周艺敏,张金盛,任顺荣,等. 天津市园田土壤和几种蔬菜中重金属含量状况的调查研究[J]. 农业环境保护, 1990, 9(6): 30-34.  
ZHOU Yi-min, ZHANG Jin-sheng, REN Shun-rong, et al. Investigation of heavy metal content in vegetable soil and some kind of vegetables in Tianjin[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1990, 9(6): 30-34.
- [5] GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].  
GB 2762—2012 The national food safety standard for contaminants limit in food[S].
- [6] 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.
- [7] Clemens S, Aarts M G M, Thomine S, et al. Plant science: The key to preventing slow cadmium poisoning[J]. *Trends in Plant Science*, 2013, 18(2): 92-99.
- [8] Markus J, McBratney A B. A review of the contamination of soil with lead: II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead[J]. *Environment International*, 2001, 27(5): 399-411.
- [9] Antunes P, Kreager N J. Lead toxicity to lemma minor predicted using a metal speciation chemistry approach[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10): 2225-2233.
- [10] Pandey J, Pandey U. Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2009, 148(1-4): 61-74.
- [11] 张乃明. 大气沉降对土壤重金属累积的影响[J]. 土壤与环境, 2001, 10(2): 91-93.  
ZHANG Nai-ming. Effects of air settlement on heavy metal accumulation in soil[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(2): 91-93.
- [12] 艾建超,李宁,王宁. 污灌区土壤-蔬菜系统中镉的生物有效性及迁移特征[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 491-497.  
AI Jian-chao, LI Ning, WANG Ning. The bioavailability and migration characteristics of cadmium in soil-vegetable system in sewage irrigation district[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 491-497.
- [13] 王祖伟,李宗梅,王景刚,等. 天津污灌区土壤重金属含量与理化性质对小麦吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1406-1410.  
WANG Zu-wei, LI Zong-mei, WANG Jing-gang, et al. Absorption to heavy metals by wheat and influencing features in sewage-irrigated soil in Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1406-1410.
- [14] 杨晖,梁巧玲,赵鹏,等. 7 种蔬菜型作物重金属积累效应及间作鸡眼草对其重金属吸收的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(6): 209-214.  
YANG Hui, LIANG Qiao-ling, ZHAO Li, et al. The cumulative effect on heavy metal of seven kinds of vegetable crops and effects on heavy metal absorption of intercropping *Kummerovastriata*[J]. *Journal of Water and Soil Conservation*, 2012, 26(6): 209-214.
- [15] 廖敏,黄昌勇. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(3): 101-103.  
LIAO Min, HUANG Chang-yong. Study of applied lime on reducing cadmium toxicity mechanisms in the soil derived from different parent materials[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1998, 17(3): 101-103.
- [16] Zhu Q H, Huang D Y, Zhu G X, et al. Sepiolite is recommended for the remediation of Cd-contaminated paddy soil[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B Soil and Plant Science*, 2010, 60(2): 110-116.
- [17] Bian R, Joseph S, Cui L, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy



- field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 121–128.
- [18] 李凝玉,李志安,庄萍,等. 施肥对两种苋菜吸收积累镉的影响[J]. 生态学报, 2012, 32(18): 5937–5942.
- LI Ning-yu, LI Zhi-an, ZHUANG Ping, et al. Effect of fertilizers on cadmium uptake of two edible amaranthusherbs[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(18): 5937–5942.
- [19] Grant C A, Clarke J M, Duguid S, et al. Selection and breeding of plant cultivars to minimize cadmium accumulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 390(2): 301–310.
- [20] 张磊, 宋凤斌. 土壤施锌对不同镉含量下玉米吸收积累镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 24(6): 1054–1058.
- ZHANG Lei, SONG Feng-bin. Effect of applied zinc into soil on cadmium uptake and accumulation in maize plants under different cadmium concentrations[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 24(6): 1054–1058.
- [21] 王建伟, 王朝辉, 毛晖, 等. 硒锌钼对黄土高原马铃薯和小白菜产量及营养元素与硒镉含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2114–2120.
- WANG Jian-wei, WANG Zhao-hui, MAO Hui, et al. Effect of Se, Zn and Mo on yield and contents of nutrient elements and selenium and cadmium of potato and cabbage on the loess plateau[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2114–2120.
- [22] 余玮, 崔国贤, 赵丹博, 等. 锌、铁缺失对苧麻吸收及转运重金属镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2): 283–287.
- SHE Wei, CUI Guo-xian, ZHAO Dan-bo, et al. Cadmium uptake and transportation in two ramie cultivars under zinc and iron deficiency[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(2): 283–287.
- [23] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- BAO Shi-dan. Agriculture chemical analysis of soil[M]. Beijing: Chinese Agriculture Technology Press, 2000.
- [24] GB/T 23739—2009. 土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法[S]. GB/T 23739—2009. The quality of the soil available Pb and Cd were determined by atomic absorption spectrometry[S].
- [25] Sarah Dunham. RR\_QA\_Doc/0860/012 Measurement of total metals (majors and traces) in soil using Aqua regia digest[S]. Rothamsted Research. 2012.
- [26] GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. GB 15618—1995 Environmental quality standards for soils[S].
- [27] 刘铮. 土壤与植物中的钛[J]. 土壤学进展, 1991, 19(1): 1–7.
- LIU Zheng. Titanium in soil and plant[J]. *Progress in Soil Science*, 1991, 19(1): 1–7.
- [28] 章明奎, 刘兆云, 周翠. 铅锌矿区附近大气沉降对蔬菜中重金属积累的影响[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2010, 36(2): 221–229.
- ZHANG Ming-kui, LIU Zhao-yun, ZHOU Cui. Effect of atmospheric deposition on heavy metal accumulation in vegetable crop near a lead-zinc smelt mine[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci)*, 2010, 36(2): 221–229.
- [29] Wong C S C, Li X D, Zhang G, et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(2): 767–776.
- [30] Pan Y P, Wang Y S. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at ten sites in Northern China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2014, 14(14): 20647–20676.
- [31] 潘月鹏, 贾琳, 田世丽, 等. 大气霾污染对农业生产的可能影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2279–2280.
- PAN Yue-peng, JIA Lin, TIAN Shi-li, et al. Potential effects of haze pollution on agriculture in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11): 2279–2280.