

福建若干菜地土壤和蔬菜中砷含量分析

涂杰峰^{1,2}, 伍云卿^{1,2}, 陈卫伟^{1,2}, 罗 钦^{1,2}, 姚 莘^{1,2}

(1. 福建省农业科学院中心实验室, 福建 福州 350003; 2. 福建省精密仪器农业测试重点实验室, 福建 福州 350003)

摘 要: 对福建若干菜地耕作层土壤、剖面土壤样品及蔬菜样品中砷 (As) 含量进行分析, 结果表明: 菜地耕作层土壤总 As 含量在 $3.79 \sim 13.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内, 总 As 含量符合福建省地方标准的一级土壤标准或二级土壤标准, As 污染指数 P 在 $0.26 \sim 0.88$ 范围内, $P < 1$, 未受到 As 的污染; 菜地土壤总 As 在土层中的分布状况为底土层 > 心土层 > 耕作层。As 在蔬菜不同部位的分布规律为: 根 > 茎 > 叶或根 > 叶 > 茎。

关键词: 菜地; 土壤; 蔬菜; 砷

中图分类号: S 151.9

文献标识码: A

Arsenic Content Analysis of Several Vegetable Land and Vegetables in Fujian

TU Jie-feng^{1,2}, WU Yun-qin^{1,2}, CHEN Wei-wei^{1,2}, LUO Qin^{1,2}, YAO Xin^{1,2}

(1. Central Laboratory, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350003, china;

2. Fujian Key Laboratory of Precision Measurement of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350003)

Abstract: By analyzing and comparing the arsenic content in the soil from a plough layer, a soil profile and a vegetable sample, all taking from several vegetable land in the Province of Fujian, we found that the total arsenic content in the plough layer of the cropland ranged from 3.79 to $13.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which accorded with the first level and the second of Fujian soil standard. Arsenic pollution index (P) in the plough layer ranged from 0.26 to 0.88 ($P < 1$), which indicated zero pollution of the arsenic in the soil. The content of total arsenic was found the most abundant in the substratum, second most in the subsoil layer, and the least in the cultivated horizon. In different parts of the vegetable, the distribution of the arsenic content followed the rule (ranking from the most to the least): root, stem, leaf or root, leaf, and stem.

Key words: vegetable land; soil; vegetables; arsenic

砷 (As) 是广泛分布于自然界的一种类金属亲硫 (S) 元素, 在地壳中以硫砷矿 (雌黄 As_2S_3 , 雄黄 As_4S_4 , 砷硫铁矿 FeAsS) 存在或者伴生于 Cu、Pb、Zn 等硫化物中, 地壳中含 As 为 $2 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 一般土壤中 As 的含量为 $1 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而受到 As 污染的土壤里 As 往往可以积累到 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上^[1-2]。As 是土壤环境质量的一项重要指标, As 在土壤中富集后会对蔬菜的生长造成很大危害, As 危害蔬菜的原因是由于 As 阻碍了蔬菜中水分的输送, 使蔬菜根以上的地上部分氮和水分的供给受到限制, 其症状是叶片卷曲枯萎, 根系发育受阻, 最后造成作物根、茎、叶全部枯死; As 可以通过蔬菜这一食物链对人体造成很大的毒害, 引起多种疾病的发生, 使人们的生活质量和健康状况下降^[3-4]。陈同斌等^[5]研究了北京市蔬菜和土壤 As 含量发现, 北京市菜地土壤

As 含量范围和平均含量分别为 $4.44 \sim 25.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $9.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显超过北京市土壤 As 的背景值, 北京市蔬菜 As 含量最高达 $0.479 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均未超过《食品中砷限量卫生标准》(GB4810-94) 的限量值。孙超等^[6]对崇明岛蔬菜和菜地土壤 As 含量状况进行系统地分析, 结果表明: 崇明岛菜地土壤 As 含量范围和平均含量分别为 $3.59 \sim 47.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $12.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是上海市土壤 As 背景值 ($9.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 $0.39 \sim 5.20$ 倍; 蔬菜 As 含量最高达 $0.123 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $0.019 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 9.52% 的样品超过了食品中 As 限量。蔡立梅等^[7]对东莞市 118 个农业土壤样品和 43 个蔬菜样品进行 As 含量分析, 研究发现, 东莞市农业土壤 As 含量变化范围 $0.40 \sim 28.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值 $12.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远高于东莞

收稿日期: 2011-07-13 初稿; 2011-10-08 修改稿

作者简介: 涂杰峰(1960—), 男, 副研究员, 研究方向: 农产品与农业环境重金属污染及测试技术(E-mail: tujiefeng@hotmail.com)

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2009J01205)

市背景值，其中 62% 的样品 As 含量超过国家一级标准限值，东莞市蔬菜 As 含量超标比较严重。

随着海峡西岸经济区的建设，福建省农业和食品工业在快速发展，农村城镇化在快速推进，工业污水、生活污水和养殖污水的排放量也日益增大，这些污水势必对福建省蔬菜基地的灌溉用水造成很大污染，同时含 As 农药、化肥的不合理使用，很可能造成蔬菜基地土壤 As 污染。本文从分析福建若干菜地土壤及不同蔬菜品种总 As 含量着手，研究 As 在蔬菜地土壤和蔬菜中的分布规律，为蔬菜地土壤 As 污染的综合治理，建设无公害蔬菜基地、绿色蔬菜食品基地提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品

1.1.1 样品采集 选择具有一定规模的福州市区东郊、霞浦县沙江镇、漳州市龙文区、龙海市角美镇、仙游县钟山乡等地的蔬菜基地，以蔬菜基地内

有一定种植面积的不同品种菜地作为土壤采样点，土壤样品取自 10 m×10 m 正方形 4 个顶点和中心点，各取耕作层（≤20 cm）土壤约 1 kg，混匀后用四分法从中选取约 1 kg 土壤作为代表该品种菜地的混合土壤样品；在仙游县钟山乡蔬菜基地、龙海市角美镇大棚蔬菜基地和福州市区东郊蔬菜基地采集土壤剖面样品；在这些蔬菜基地上同时采集空心菜、木耳菜、菜用天绿香（种植野菜）、菜用枸杞、花菜、茄子、菜用甘薯等蔬菜的根、茎、叶、果等蔬菜样品。

1.1.2 样品处理 土壤样品经风干后，用四分法取部分样品，剔除小石子、根等杂物，用木棒压碎全部过 2 mm 尼龙筛后保存于样品瓶中。用四分法取部分过 2 mm 筛的土壤样品，用玛瑙研钵磨碎、过 0.16 mm 尼龙筛后保存，此样品用于土壤总 As 的测定。蔬菜样品用自来水和去离子水反复清洗，晾干，切碎，在 60℃ 下烘干，粉碎备用。

表 1 采样点的基本情况
Table 1 The basic situation of the sampling points

采样地点	土壤类型及耕作情况	蔬菜种植情况
福州市区东郊蔬菜基地	水稻土，长期作为旱作菜地，主要施用有机肥	空心菜、春菜、木耳菜等叶菜类蔬菜轮作
霞浦县沙江镇蔬菜基地	红壤，长期种植甘薯，近几年改种菜用甘薯，主要施用有机复合肥	菜用甘薯
漳州市龙文区蔬菜基地	水稻土，长期为旱作菜地，主要施用氮磷钾复合肥	菜用甘薯、花菜、野菜
龙海市角美镇蔬菜基地	水稻土，早期为水稻田，已长期作为旱作菜地，主要施用氮磷钾复合肥	茄子；一部分蔬菜基地近期改建为大棚菜地，未种植
仙游县钟山乡蔬菜基地	水稻土，原为水稻田，近期改为旱作菜地，化肥、有机肥混用	茼蒿、南瓜、芥头、大葱轮作

1.2 测试方法

1.2.1 土壤总 As 的测定方法 土壤样品中总 As 的测定方法参考文献[8—10]，经技术改进后，采用混合酸消化-氢化物发生原子荧光光谱法，方法简述如下：称取 0.2 g 过 0.16 mm 尼龙筛的土壤样品，精确至 0.000 1 g，置于 100 mL 磨口凯氏烧瓶中，加入 10 mL 混合酸（HNO₃ + H₂SO₄ + HClO₄ = 20 + 2 + 3），摇匀，置电炉上，装上蛇形冷凝管，先小火消解 1 h，再加大火力消解 1 h 至溶液清亮透明，冷却，取下凯氏烧瓶置于电炉上用中火加热分解至 HNO₃、HClO₄ 白烟散尽，H₂SO₄ 白烟开始冒出为止，冷却，用水定容至 50 mL 容量瓶中。吸取 2 mL 上清液于 10 mL 刻度试管中，加入 1 mL 50 g·L⁻¹ 硫脲溶液，用 10% HCl 溶液

定容，摇匀，置 30 min 后，设置好原子荧光光谱仪（北京瑞利 AF-610B）的工作条件，用标准曲线法测定样品消化试液的总 As 含量。分析过程均加入国家标准参比土壤样品（GSS-15）进行分析质量控制。

1.2.2 蔬菜总 As 的测定方法 蔬菜样品中总 As 的测定方法依据国家标准《食品中总砷及无机砷的测定》^[11]，采用 H₂SO₄-HNO₃ 混合酸消化，氢化物原子荧光光度法测定，方法的检出限为 0.01 mg·kg⁻¹。

2 结果与分析

2.1 土壤总 As 含量与评价

测定 17 个菜地耕作层土壤样品中总 As 含量，

结果见表 2,总 As 含量在 3.79~13.21 mg·kg⁻¹,中值为 6.70 mg·kg⁻¹,算术平均值为 7.50 mg·kg⁻¹,依据福建省地方标准《福建省农业土壤重金属污染分类标准》^[12]评价菜地土壤 As 含量,霞浦县沙江镇的 1 号、2 号菜地,漳州市龙文区的菜用天绿香(野菜)菜地、菜用枸杞菜地的总 As 含量超出福建省地方标准的一级土壤标准(总 As 含量≤10 mg·kg⁻¹),但符合福建省地方标准的二级土壤标准(总 As 含量≤30 mg·kg⁻¹)。

土壤 As 污染的评价以 As 污染指数 *P* 为评价标准,*P* 的计算公式为: $P=C/S$,式中 *C* 为土壤总 As 的实测值,*S* 为 As 的评价标准, $P<1$ 未受污染, $1<P<2$ 为轻度污染, $2<P<3$ 为中度污染, $P>3$ 为重度污染^[13-14]。以国家标准《土壤环境质量标准》^[15]中一级土壤中 As 标准值 15 mg·kg⁻¹ 为评价标准,计算 As 污染指数 *P* 在 0.26~0.88 范围内, $P<1$,未受到 As 的污染。这些蔬菜基地菜地土壤没有受到 As 的污染主要原因,一是土壤本身 As 背景值低(福建土壤 As 背景值^[16] 平均为 5.78 mg·kg⁻¹),二是未受到工业污水的污染,并且在轮作种植蔬菜时主要施用有机肥。

表 2 土壤总 As 含量与污染指数

Table 2 Total arsenic content in soil and pollution indexes

采样地点	菜地类型	总 As (mg·kg ⁻¹)	As 污染 指数(<i>P</i>)
福州市区东郊	空心菜地	9.27	0.62
福州市区东郊	春菜地	9.21	0.61
福州市区东郊	木耳菜地	6.70	0.45
霞浦县沙江镇	1 号菜地	13.20	0.88
霞浦县沙江镇	2 号菜地	13.21	0.88
漳州市龙文区	菜用天绿香菜地	10.38	0.69
漳州市龙文区	菜用枸杞菜地	10.92	0.73
漳州市龙文区	菜用甘薯菜地	7.34	0.49
漳州市龙文区	花菜地	3.92	0.26
龙海市角美镇	茄子菜地	8.92	0.59
仙游县钟山乡	1 号莴苣菜地	3.79	0.25
仙游县钟山乡	2 号莴苣菜地	5.04	0.34
仙游县钟山乡	南瓜菜地	5.40	0.36
仙游县钟山乡	1 号芥头菜地	5.31	0.35
仙游县钟山乡	2 号芥头菜地	4.23	0.28
仙游县钟山乡	大葱菜地	4.45	0.30
仙游县钟山乡	蔬菜基地(未种植)	6.13	0.41

2.2 As 在不同土层的分布

测定仙游县钟山乡蔬菜基地、漳州龙海角美镇

大棚菜地和福州市区东郊蔬菜基地土壤剖面中不同土层总 As 的含量(表 3)。这些蔬菜基地的土壤类型均为水稻土,由原来种植水稻先后改为旱作菜地,其总 As 在土层中的分布状况均为底土层>心土层>耕作层,呈由上到下递增的趋势,在 3 个土壤剖面中,相对于底土层而言,耕作层土壤中 As 的含量有较大的下降,说明在相应的种植条件下,耕作层土壤 As 呈现出负积累的趋势,长期种植蔬菜在一定程度上降低了菜地耕作层土壤 As 含量。

表 3 土壤剖面中总 As 含量

Table 3 Total arsenic content in the soil profile

采样地点	土壤类型	土层	总 As (mg·kg ⁻¹)
仙游县钟山乡	水稻土	耕作层(0~22 cm)	5.66
		心土层(23~45 cm)	7.60
		底土层(46 cm 以下)	8.65
龙海市角美镇	水稻土	耕作层(0~25 cm)	8.24
		心土层(26~50 cm)	8.64
		底土层(51 cm 以下)	8.82
福州市区东郊	水稻土	耕作层(0~20 cm)	9.10
		心土层(21~40 cm)	9.55
		底土层(41 cm 以下)	9.93

2.3 蔬菜品种和蔬菜不同部位 As 含量的差异

表 4 结果表明:空心菜、菜用枸杞总 As 的含量分布是根>茎>叶;木耳菜、花菜总 As 的含量分布是根>茎、叶;菜用天绿香总 As 的含量分布是根>叶>茎;菜用甘薯总 As 的含量分布是茎>叶;茄子总 As 的含量分布是根>叶>茎>果实。As 在蔬菜中的积累与分布与不同的蔬菜种类和品种之间存在差异,As 在蔬菜不同部位内的分布也存在很大差异,根总 As 含量是茎、叶的数倍以上。

2.4 不同蔬菜品种对 As 的富集系数

As 富集系数是蔬菜可食部分中总 As 含量与土壤中总 As 含量的比值,它可大致反映蔬菜在相同土壤 As 浓度条件下对 As 的吸收能力,As 富集系数越小,则表明蔬菜吸收 As 的能力越差,抗土壤 As 污染的能力则较强,可以把蔬菜对 As 的富集分为 3 类:富集系数<1.5%的蔬菜为低富集蔬菜、富集系数<4.5%的为中富集蔬菜、富集系数>4.5%的为高富集蔬菜^[16-17]。以表 4 中 7 种蔬菜的茎、叶、果实等可食部分计算,空心菜为高富集蔬菜,枸杞为中富集蔬菜,天绿香、菜用甘薯、木耳菜、茄子为低富集蔬菜。

表 4 蔬菜不同部位总 As 含量

Table 4 Total arsenic content in different parts of vegetables

蔬菜名称	部位	总 As(干重) (mg · kg ⁻¹)	富集系数 (%)
空心菜	根	2.90	
	茎(可食部分)	0.51	5.50
	叶(可食部分)	0.50	5.39
木耳菜	根	0.75	
	茎(可食部分)	<0.01	<0.15
	叶(可食部分)	<0.01	<0.15
菜用天绿香	根	0.20	
	茎	<0.01	
	叶(可食部分)	0.08	0.77
菜用枸杞	根	1.03	
	茎	0.43	
	叶(可食部分)	0.41	3.75
菜用甘薯	茎	0.37	
	叶(可食部分)	0.04	0.54
花菜	根	0.48	
	茎(可食部分)	<0.01	<0.26
	叶(可食部分)	<0.01	<0.26
茄子	根	1.33	
	茎	0.09	
	叶	0.13	
	果实(可食部分)	<0.01	<0.11

3 讨 论

对福建若干菜地耕作层土壤样品中 As 含量分析表明, 这些菜地土壤总 As 含量符合福建省地方标准的一级土壤标准或二级土壤标准, 土壤未受到 As 的污染。菜地利用方式不同, As 在土壤剖面中的分布规律存在明显差异, 大体而言, 在土壤剖面中总 As 含量呈由上向下增加的趋势, 菜地经长期种植蔬菜后总 As 在耕作层的含量有所下降。As 在蔬菜中的积累与分布与不同的蔬菜种类和品种之间存在差异, As 在蔬菜不同部位内的分布也存在很大差异, As 在蔬菜不同部位的分布规律为: 根>茎>叶或者根>叶>茎, 根中总 As 含量是茎、叶总 As 含量的数倍以上, 根、茎、叶 As 含量的差异, 可能与 As 在植物体内的价态变化有关^[18]。不同品种蔬菜的 As 富集系数差异较大, 蔬菜富集系数较低, 其可食部分对 As 的累积能力较弱, 在相同 As 含量的土壤条件下, As 在这些蔬菜可食

部分的累积较少, 即便是种植在 As 含量相对较高一些的土壤中, 其可食部分吸收的 As 也不容易超标^[5]。因此, 在 As 含量较高的土壤上种植蔬菜时, 应选择对 As 富集能力较弱的蔬菜品种。

参考文献:

- [1] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展 [J]. 土壤, 2004, 36 (3): 264—270.
- [2] 翁新焕, 张宵宇, 邹乐君, 等. 中国土壤砷的自然存在状况及其成因分析 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2000, 34 (1): 88—92.
- [3] 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. 生态学报, 2004, 24(4): 711—717.
- [4] 段桂兰, 王利红, 陈玉, 等. 植物超富集砷机制研究的最新进展 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (5): 714—719.
- [5] 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.
- [6] 孙超, 陈振楼, 毕春娟, 等. 上海市崇明岛蔬菜和菜地土壤砷含量及其风险评价 [J]. 土壤通报, 2010, 41 (5): 1226—1230.
- [7] 蔡立梅, 黄兰椿, 周永章, 等. 东莞市农业土壤和蔬菜砷含量及其健康风险分析 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (1): 197—200.
- [8] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 17134-1997 土壤质量总砷的测定二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [9] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 17135-1997 土壤质量总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [10] 张远, 程胜高, 曾锋莲, 等. 土壤中总砷的测定方法优化探讨 [J]. 有色冶金节能, 2009, 2: 55—58.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009. 11-2003 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 71—84.
- [12] 福建省质量技术监督局. DB35/T 859-2008 福建省农业土壤重金属污染分类标准 [S]. 2008, 12: 1—12.
- [13] MASSCHELEYN P H, DELAUNE R D, PATRICK W H. Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil [J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25 (8): 1414—1419.
- [14] 徐燕, 李淑芹, 郭书海, 等. 土壤重金属污染评价方法的比较 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (11): 4615—4617.
- [15] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB15618-1995 土壤环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [16] 林芎华. 福建漳州菜园土壤重金属污染评价与防治 [J]. 亚热带植物科学, 2007, 36 (2): 45—47.
- [17] 汪雅各, 卢善玲, 盛沛麟, 等. 蔬菜重金属低富集轮作 [J]. 上海农业学报, 1990, 6 (3): 41—49.
- [18] 张永志, 李劲峰, 王钢军. 土壤中的砷在菠菜中的富集规律研究 [J]. 广东微量元素科学, 2005, 12 (12): 23—27.

(责任编辑: 柯文辉)