

贵州喀斯特地区土壤-辣椒体系重金属元素的生物迁移积累特征

张 建¹, 杨瑞东^{1,2}, 陈 蓉^{3,*}, 彭益书¹

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 采集喀斯特地区(遵义虾子与贵阳花溪)的辣椒及种植土壤样品, 利用电感耦合等离子体质谱仪和电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测辣椒和土壤中13种重金属元素(As、Cd、Pb、Hg、Cr、Cu、Zn、Ni、Ti、Co、Sb、Sn、Mn)的含量, 探讨土壤-辣椒体系重金属元素的生物迁移积累特征。结果表明: 与HJ/T 332—2006《食用农产品产地环境质量评价标准》相比, 土壤中Cd平均含量超标了9.33%, 点位超标率为57.89%。与GB 2762—2012《食品中污染物限量》相比, 遵义地区辣椒中Cd含量部分超标, 超标率为85.71%, 花溪地区2个辣椒样品Cr含量超标, 分别超标了15.36%和12.18%。辣椒的13种重金属生物富集系数大小顺序为Cd>Cu>Zn>Hg>Sn>Ti>Mn>Sb>Ni>Co>Cr>As>Pb, 辣椒Cd的生物富集系数为1.138, Pb的生物富集系数为0.001 9。辣椒中Co、Ni、Sn含量与土壤对应金属含量呈显著正相关($P<0.05$), 其余重金属含量与土壤对应元素含量无显著相关性($P>0.05$)。食用辣椒途径的Cd和Cr每周重金属摄入量远小于世界卫生组织提出的专门针对敏感人群临时性每周人体可耐受摄入量, 辣椒Cd、Cr超标不会对人体健康造成影响。在贵州喀斯特Cd高背景值地区种植辣椒应注重辣椒对Cd的富集。

关键词: 辣椒; 种植土壤; 重金属; 生物富集; 喀斯特地区

Bioconcentration of Heavy Metals in Soil-Capsicum annuum L. System in Karst Areas of Guizhou Province

ZHANG Jian¹, YANG Ruidong^{1,2}, CHEN Rong^{3,*}, PENG Yishu¹

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. College of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: *Capsicum annuum* L. and corresponding soil samples were collected from different karst areas of Guizhou province (Xiazi town, Zunyi city and Huaxi county, Guiyang city). The concentrations of 13 heavy metals (As, Cd, Pb, Hg, Cr, Cu, Zn, Ni, Ti, Co, Sb, Sn and Mn) in plants and soil samples were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The bioconcentration factors in *Capsicum annuum* L. were calculated. The results showed that average Cd concentration in soil was 9.33% higher than the Farmland Environmental Quality Evaluation Standard for Edible Agricultural Products (HJ/T 332-2006), and the percentage of samples whose Cd concentration exceeded the standard was 57.89%. Cd concentration in *Capsicum annuum* L. from Zunyi was higher than the Maximum Levels of Contaminants in Foods (GB 2762-2012), and the percentage of samples whose Cd concentration exceeded the standard was 85.71%. Cr concentrations in only two samples from Huaxi were over the standard limit, which were 15.36% and 12.18%, respectively. Besides, bioconcentration factors (BCF) for 13 heavy metals in *Capsicum annuum* L. showed a decreasing order of Cd > Cu > Zn > Hg > Sn > Ti > Mn > Sb > Ni > Co > Cr > As > Pb. The BCF of Cd in *Capsicum annuum* L. was 1.138, and the BCF of Pb was 0.001 9. Furthermore, the concentrations of Co, Ni and Sn in *Capsicum annuum* L. were significantly positively correlated with their contents in soil ($P < 0.05$). However, for the other elements, there were no significant correlations between their contents in *Capsicum annuum* L. and soil

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(41463009; 41563011); 贵州省重点学科建设项目(ZDXK[2015]20); 贵州省教育厅创新群体重大研究项目(黔教合KY字[2016]024);

贵州大学国内一流学科生态学建设项目; 贵州大学2016年研究生创新基金项目(研理工2016037)

作者简介: 张建(1991—), 男, 博士研究生, 研究方向为环境地球化学。E-mail: jzhanggzdxhjx@163.com

*通信作者: 陈蓉(1964—), 女, 教授, 学士, 研究方向为农业地质学。E-mail: re.rchen@gzu.edu.cn

($P > 0.05$). The provisional weekly intakes of Cr and Cd through the consumption of *Capsicum annuum* L. were much lower than the provisional tolerable weekly intakes for sensitive populations recommended by the WHO, and had no harmful effects on human health. Because of high Cd background values in karst areas of Guizhou province, attention should be paid to Cd enrichment in *Capsicum annuum* L. during the process of cultivation.

Key words: *Capsicum annuum* L.; planting soil; heavy metal; bioconcentration; karst area

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201721028

中图分类号: X503.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 21-0175-07

引文格式:

张建, 杨瑞东, 陈蓉, 等. 贵州喀斯特地区土壤-辣椒体系重金属元素的生物迁移积累特征[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 175-181. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201721028. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Jian, YANG Ruidong, CHEN Rong, et al. Bioconcentration of heavy metals in soil-*Capsicum annuum* L. system in karst areas of Guizhou province[J]. Food Science, 2017, 38(21): 175-181. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201721028. <http://www.spkx.net.cn>

土壤中的重金属元素可通过土壤-农作物体系积累于农产品中, 对农产品品质产生危害, 还可通过食物链的传递作用进入人体, 对人体健康造成影响。重金属元素在农作物及农产品中的残留和富集已引起全球广泛关注^[1-6]。例如在厄瓜多尔南部由于农用地土壤Cd污染已经造成可可豆中Cd的积累, 19个样品中12个样品Cd含量超过欧盟标准(0.6 mg/kg)^[7]。在印度旁遮普省种植的车轴草地上部分Cr、Cu、Cd、Co的生物富集系数多数大于1, 最高生物富集系数为Co的4.625, 且作为动物饲料的原料使用时可能是不安全的^[8]。在马来西亚半岛重金属污染区生长的积雪草根对重金属生物富集系数大小顺序为Zn (2.76) > Cd (0.87) > Ni (0.85) > Pb (0.42) > Cu (0.28) > Fe (0.03), 且通过目标危害指数评估健康风险, 发现消费积雪草已提高了Pb的毒性风险^[9]。现阶段国内对蔬菜、农产品重金属研究主要以污染调查、评价为主, 缺少对农作物大规模种植区内土壤-蔬菜点对点采样的重金属迁移积累方面的研究, 特别是在贵州喀斯特地区特色农作物辣椒种植区范围内。

辣椒是我国重要的经济作物之一, 贵州省的辣椒在种植面积、加工规模、市场集散方面均居全国首位^[10]。贵州的特色辣椒主要种植分布于贵州遵义虾子一带, 此外还有贵阳花溪、毕节大方、安顺平坝等地^[11-13]。已有研究表明辣椒对重金属Cd的富集能力较强^[3-4, 14-15]。贵州属于Cd的地球化学异常区, 土壤Cd平均含量为0.659 mg/kg^[16-17], 远高于我国耕地土壤Cd平均含量(0.27 mg/kg)^[17], 但目前对贵州省辣椒中Cd和其他重金属的积累研究较少。基于此, 本研究通过对贵州2个典型辣椒种植区(遵义虾子、贵阳花溪)的辣椒可食用部分及其种植土壤的重金属元素含量进行调查分析, 探讨耕地土壤-辣椒体系中重金属元素的分布、积累特征。研究结果可了解贵州主要辣椒种植区土壤及辣椒的重金属含量现状, 为贵州

省农产品质量安全、人体健康风险评估、耕地土壤环境质量评价等提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品采集: 在辣椒成熟待收季节(2015年8月)于遵义虾子和贵阳花溪两个地区进行采样, 单个采样点在3 m范围内采集辣椒可食用部分及种植土壤。遵义虾子采样区长40 km左右, 沿深溪镇、虾子镇、新舟镇、郑场镇和洋溪镇一线分布, 采用蛇形布点法采样, 样品点间距约3 km。贵阳花溪采样区位于马场镇林卡村、佳林村境内, 样品点间距约2 km, 单个采样点的土壤样采用对角线采样法, 采样深度30 cm, 不同深度均匀取样混合后, 再将5个点进行混合即得单点的土样。采集的辣椒及土壤装入聚乙烯塑料自封袋内, 依次编号, 运回实验室。其中1~14号采样点位于遵义虾子一带辣椒种植区, 15~19号采样点位于贵阳花溪的佳林村和林卡村种植区。

HNO₃、HClO₄、HCl、HF均为优级纯。

1.2 仪器与设备

Elan 9000型电感耦合等离子体质谱仪 美国珀金埃尔默股份有限公司; VISTA型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 美国瓦里安公司; DFT-100型手提式高速万能粉碎机 浙江省温岭市林大机械有限公司; DHG-9070型恒温鼓风干燥箱 上海予英仪器有限公司; PHS-3E型精密酸度计 上海仪电科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

所有辣椒样品采用自来水冲洗3遍, 再用去离子水(18.2 MΩ·cm、25℃)冲洗3遍, 置于恒温鼓风干燥箱中于40℃烘干至恒质量, 去除辣椒果实的胎座, 采用

DFT-100手提式高速万能粉碎机磨碎, 过200目尼龙筛, 装入聚乙烯塑料自封袋中, 做好标记, 密封保存。

土壤样在风干过程中剔除植物残根、碎石等, 置于恒温鼓风干燥箱中于40℃烘干至恒质量, 采用玛瑙研磨磨细, 过200目尼龙筛, 装入聚乙烯塑料自封袋中, 做好标记, 密封保存。

1.3.2 重金属元素含量检测

辣椒样品与土壤样品的13种重金属元素(As、Cd、Pb、Hg、Cr、Cu、Zn、Ni、Ti、Co、Sb、Sn、Mn)的含量测定均在澳实分析检测(广州)有限公司完成。

辣椒样品采用稀HNO₃消解、HCl定容。土壤样品做2份测定, 一份采用王水消解, 去离子水定容, 另一份采用HNO₃-HClO₄-HF-HCl消解, 稀HCl定容, 每个样品均采用电感耦合等离子体质谱仪和电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测。土壤与去离子水质量比为1:2.5, 用pH计测定土壤pH值。

1.3.3 辣椒重金属的健康风险评估

每人每周重金属摄入量(provisional weekly intakes, PWI)可按公式(1)计算。

$$PWI/\mu g = X \times \frac{IR}{m_b} \quad (1)$$

式中: X 为辣椒果实中重金属的含量/($\mu g/g$); 摄入速率(intake rate, IR)/(g/周)(贵州年人均干辣椒消费量为2.5 kg左右, 每人每周消费干辣椒约为47.9 g^[18]); m_b 为人体质量, 以60 kg计。

1.3.4 重金属元素的生物富集系数计算

重金属元素在土壤-辣椒体系中的生物富集系数(bioconcentration factor, BCF)采用公式(2)^[19]计算。

$$BCF = \frac{X_{\text{辣椒}}}{X_{\text{土壤}}} \quad (2)$$

式中: $X_{\text{辣椒}}$ 为辣椒果实中重金属元素的含量/(mg/kg), $X_{\text{土壤}}$ 为土壤中同一重金属元素的含量/(mg/kg)。

1.4 数据统计

数据采用Excel 2003、SPSS 19.0、Origin 9.0、Coreldraw X2等软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 土壤样品中重金属元素的含量

各采样点耕地土壤样品中重金属元素的含量列于表1中, 将19个采样点土壤样品的13种重金属含量数据利用Kolmogorov-Smirnov检验方法进行正态分布检验, 渐进显著性(双侧)值 P 均大于显著性水平($\alpha=0.01$), 说明13种重金属元素的含量数据均服从正态分布。与贵

州省A层土壤背景值^[16]相比, 土壤中Cu、Zn、Ni、Co、Mn平均含量分别超出了贵州省A层土壤背景值的66%、1.5%、10%、5%、1%, 其余重金属元素含量均低于贵州省A层土壤背景值。与HJ/T 332—2006《食用农产品产地环境质量评价标准》^[20]相比, 土壤中仅Cd元素的平均含量超标, 样品中含量最高的超标了84.33%, 样品平均含量超标了9.33%, 点位超标率为57.89%, 其余重金属元素平均含量均达标。土壤样品中13种重金属元素的变异系数在24.4%~56.8%之间, 属于中等变异, 说明土壤重金属元素在空间分布上存在不均匀性。

表1 各采样点耕地土壤样品中重金属元素的含量
Table 1 Concentrations of heavy metals in all arable soil samples collected

采样点	重金属元素含量/(mg/kg)											
	As	Cd	Pb	Hg	Cr	Cu	Zn	Ni	Ti	Co	Sb	Sn
1	30.200	0.553	53.000	0.214	104.000	49.000	115.000	36.000	0.267	19.400	1.005	1.270
2	18.300	0.424	42.000	0.118	83.000	53.000	70.000	24.000	0.236	14.550	0.875	0.930
3	13.650	0.402	46.000	0.102	80.000	28.000	104.000	31.000	0.265	17.300	0.838	1.060
4	13.550	0.163	35.000	0.072	72.000	40.000	88.000	33.000	0.205	17.350	0.657	1.130
5	9.480	0.322	29.000	0.091	65.000	29.000	85.000	30.000	0.179	13.700	0.571	1.110
6	8.860	0.340	27.000	0.112	112.000	83.000	113.000	67.000	0.172	29.300	0.553	1.380
7	20.700	0.300	37.000	0.145	96.000	34.000	90.000	37.000	0.303	21.500	1.195	1.370
8	10.950	0.280	16.000	0.044	46.000	34.000	84.000	27.000	0.206	11.950	0.667	0.930
9	10.500	0.248	28.000	0.119	68.000	27.000	75.000	27.000	0.197	11.050	0.726	1.200
10	9.610	0.313	32.000	0.144	75.000	32.000	95.000	33.000	0.198	14.650	0.601	1.330
11	16.350	0.285	34.000	0.102	82.000	35.000	94.000	40.000	0.229	17.350	0.714	1.340
12	10.300	0.214	22.000	0.028	71.000	47.000	93.000	38.000	0.147	17.500	0.463	1.340
13	7.000	0.203	17.000	0.037	62.000	24.000	80.000	32.000	0.143	15.450	0.539	0.980
14	14.400	0.259	25.000	0.094	76.000	24.000	66.000	19.000	0.185	6.630	0.631	1.160
15	14.850	0.439	45.000	0.092	113.000	73.000	116.000	57.000	0.298	27.400	0.947	2.000
16	12.000	0.378	47.000	0.081	100.000	69.000	108.000	50.000	0.275	22.700	0.861	1.870
17	19.000	0.308	50.000	0.132	164.000	109.000	142.000	81.000	0.387	37.300	0.757	1.570
18	14.600	0.359	32.000	0.082	122.000	104.000	137.000	77.000	0.247	36.700	0.816	1.640
19	13.450	0.436	33.000	0.109	123.000	114.000	163.000	81.000	0.279	32.000	0.852	2.800
\bar{x}	14.090	0.328	34.000	0.101	90.000	53.000	101.000	43.000	0.233	20.200	0.751	1.390
s	5.340	0.100	10.750	0.040	27.970	30.070	25.530	19.810	0.060	8.640	0.180	0.450
变异系数/%	37.90	29.30	31.40	42.30	31.00	56.70	25.30	45.90	26.40	42.80	24.40	32.40
背景值 ^[16]	20.0	0.659	35.2	0.1100	95.9	32.0	99.5	39.1	0.712	19.20	2.24	2.900
国家标准 ^[20]	25.0	0.30	50.0	0.3000	200.0	100.0	250.0	50.0	-	-	-	-

注: —标准中此值未进行限定。下同。

采用内梅罗综合污染指数法^[21]进行土壤重金属污染程度评价, 结果见表2。所有样品点土壤综合污染指数在0.54~1.44之间, 平均值为0.94, 表明研究区土壤总体处于警戒线范围内, 9个土壤样品的重金属污染程度为轻度污染。1~14号采样点采集于遵义虾子一带, 轻度污染的样品数为4, 在遵义虾子地区占28.57%, 比例较小, 这可能与当地为传统农业耕作区, 基本没有工业, 人类活动影响较小有关。采样点15~19采集于贵阳花溪, 均为轻度污染, 这可能与花溪处于城郊区, 交通、工厂等人类活动较频繁有关。

表2 内梅罗综合污染指数评价结果

Table 2 Results of evaluation by Nemerow comprehensive pollution index

采样分区	样品号	综合污染指数	污染程度
遵义虾子	1	1.44	轻度污染
	2	1.10	轻度污染
	3	1.04	轻度污染
	4	0.60	清洁
	5	0.83	尚清洁 (警戒线)
	6	1.07	轻度污染
	7	0.83	尚清洁 (警戒线)
	8	0.72	尚清洁 (警戒线)
	9	0.67	清洁
	10	0.83	尚清洁 (警戒线)
	11	0.78	尚清洁 (警戒线)
	12	0.63	清洁
	13	0.54	清洁
	14	0.69	清洁
贵阳花溪	15	1.17	轻度污染
	16	1.02	轻度污染
	17	1.32	轻度污染
	18	1.23	轻度污染
	19	1.30	轻度污染

2.2 辣椒果实中重金属元素含量及评价

表3 各采样点辣椒中重金属元素的含量 (以鲜质量计)

Table 3 Concentrations of heavy metals in *Capsicum annuum* L. from various sampling point (on a fresh weight basis)

采样点	重金属元素含量/(mg/kg)												
	As	Cd	Pb	Hg	Cr	Cu	Zn	Ni	Tl	Co	Sb	Sn	Mn
1	0.0071	0.0508	0.0063	0.0012	0.0781	2.0106	3.3672	0.1000	0.0015	0.0215	0.0024	0.0195	3.6600
2	0.0248	0.0474	0.0082	0.0015	0.0496	3.1992	5.6792	0.1414	0.0042	0.0238	0.0020	0.0694	3.7696
3	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053
4	0.0106	0.1190	0.0137	0.0056	0.0868	3.1080	4.7320	0.2912	0.0123	0.0230	0.0048	0.0392	5.1520
5	0.0310	0.0551	0.0185	0.0013	0.0783	3.0893	4.8828	0.1252	0.0028	0.0157	0.0016	0.0407	3.4117
6	0.0067	0.1883	0.0100	0.0008	0.0619	2.6443	4.2771	0.1587	0.0059	0.0468	0.0016	0.0296	4.7613
7	0.0072	0.1169	0.0168	0.0018	0.1625	2.2007	4.6698	0.1703	0.0271	0.0872	0.0041	0.0284	8.5914
8	0.0053	0.0662	0.0062	0.0050	0.0568	1.8146	2.7176	0.1152	0.0026	0.0120	0.0022	0.0482	2.6660
9	0.0060	0.1717	0.0271	0.0018	0.0999	2.7484	4.8655	0.3551	0.0184	0.0721	0.0024	0.0552	3.8661
10	0.0104	0.0727	0.0141	0.0012	0.0656	2.8310	6.4395	0.1385	0.0029	0.0277	0.0022	0.0365	3.1833
11	0.0072	0.1378	0.0231	0.0023	0.0912	2.2472	4.6640	0.3032	0.0110	0.0734	0.0025	0.0297	4.2188
12	0.0082	0.0532	0.0178	0.0013	0.0718	2.6148	4.8678	0.2394	0.0029	0.0343	0.0032	0.0665	3.6442
13	0.0086	0.0585	0.0229	0.0061	0.1187	2.6496	4.0020	0.1408	0.0028	0.0339	0.0028	0.0248	3.4776
14	0.0103	0.0948	0.0131	0.0016	0.1471	2.2567	4.8202	0.1972	0.0160	0.0069	0.0016	0.0376	5.4462
遵义均值	0.0106	0.0884	0.0145	0.0026	0.0838	2.3871	4.2850	0.1772	0.0083	0.0345	0.0028	0.0379	3.9895
15	0.0087	0.0202	0.0086	0.0014	0.5768	1.8590	3.9933	0.1285	0.0029	0.0540	0.0133	0.0811	3.1977
16	0.0224	0.0399	0.0087	0.0018	0.1551	1.9140	3.5310	0.0825	0.0025	0.0215	0.0030	0.0627	3.0030
17	0.0077	0.0185	0.0071	0.0013	0.2427	2.0054	3.5816	0.2176	0.0040	0.0556	0.0034	0.0266	2.9896
18	0.0078	0.0242	0.0070	0.0073	0.1398	1.8164	3.7544	0.4302	0.0078	0.0401	0.0141	0.1094	4.3016
19	0.0145	0.0320	0.0112	0.0016	0.5609	1.5170	4.2180	0.3922	0.0107	0.0351	0.0061	0.0932	3.1672
花溪均值	0.0122	0.0270	0.0085	0.0027	0.3351	1.8224	3.8157	0.2502	0.0056	0.0413	0.0080	0.0746	3.3318
国家标准 ^[2]	0.5	0.05	1	0.01	0.5	-	-	1	-	-	-	50	-

辣椒可食用部分重金属含量的调查与分析对保护居民人体健康有着重要的意义。两个辣椒种植区采样点对应的辣椒果实重金属含量以鲜质量计 (表3)。将遵义虾子地区 ($n=14$) 和贵阳花溪地区 ($n=5$) 辣椒中13种

重金属含量数据利用Kolmogorov-Smirnov检验方法进行正态分布检验, 渐进显著性 (双侧) 值 P 均大于显著性水平 ($\alpha=0.01$), 说明辣椒中13种重金属元素的含量数据均服从正态分布。与GB 2762—2012《食品安全国家标准食品中污染物限量》^[22]相比较, 遵义地区辣椒14个样品中12个辣椒样品Cd含量超标, 点位超标率85.71%, 平均含量超标了76.8%, 样品中含量最高的超标了276.6%, 遵义地区辣椒样品中As、Pb、Hg、Ni、Sn、Cr含量均未超标, 表明地球化学异常区辣椒中Cd含量存在超标现象, 应引起相关部门重视。贵阳花溪地区所有辣椒样品As、Pb、Hg、Cd、Ni、Sn、Cr平均含量均未超标, 仅2个样品的Cr含量超标, 分别超标了15.36%和12.18%。

2.3 两地区土壤及辣椒中重金属元素含量比较

图1呈现了遵义虾子和贵阳花溪两地区土壤 (图1A) 及辣椒 (图1B) 中重金属元素平均含量的差异。从图1A中可看出, 贵阳花溪地区土壤中的重金属Cd、As、Cr、Cu、Pb、Zn、Tl、Co、Ni、Sb、Sn、Mn含量高于遵义虾子地区, 而土壤中的Hg含量则表现为遵义虾子地区 (0.102 mg/kg) 高于贵阳花溪地区 (0.099 mg/kg), 可能是由于贵阳花溪处于省会城市贵阳城郊, 交通、工业等人类活动较频繁导致。两地区所产的辣椒可食用部分重金属Mn、Sn、Sb、Ni、Co、Tl、Zn、Cu、Cr、As含量表现出与土壤相似的特征, 为贵阳花溪地区高于遵义虾子地区, 即土壤中重金属元素的含量越高, 辣椒中重金属的含量亦高, 而Cd、Pb、Hg含量则表现为土壤中含量的地区, 而辣椒中这些元素含量却较低的特点 (图1B), 这可能与这些重金属元素在土壤中的生物有效性、形态、土壤理化性质、辣椒品种等有关。

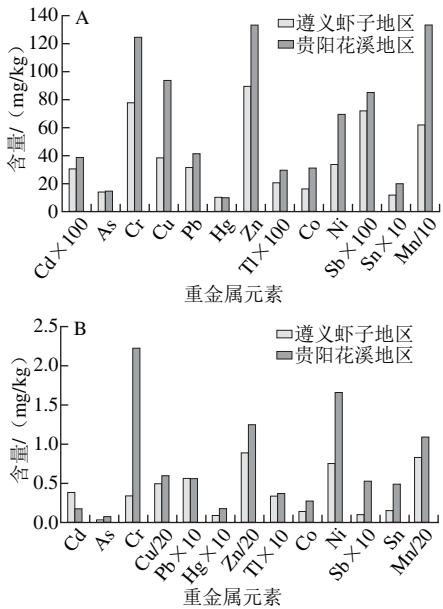


图1 两地区土壤 (A) 及辣椒 (B) 重金属元素含量
Fig. 1 Comparison of heavy metal concentrations in soil (A) and *Capsicum annuum* L. (B) from two karst areas

2.4 重金属元素在辣椒中的积累

表4 各采样点辣椒的重金属BCF
Table 4 BCF of heavy metals in *Capsicum annuum* L. from different sampling points

采样点	重金属BCF												
	As	Cd	Pb	Hg	Cr	Cu	Zn	Ni	Tl	Co	Sb	Sn	Mn
1	0.001	0.376	0.000 5	0.023	0.003	0.168	0.120	0.011	0.022	0.005	0.010	0.063	0.012
2	0.005	0.450	0.000 8	0.051	0.002	0.243	0.327	0.024	0.072	0.007	0.009	0.301	0.014
3	0.001	1.393	0.000 5	0.078	0.004	0.348	0.157	0.027	0.208	0.005	0.014	0.104	0.021
4	0.003	2.607	0.001 4	0.278	0.004	0.278	0.192	0.032	0.215	0.005	0.026	0.124	0.040
5	0.010	0.547	0.002 0	0.044	0.004	0.340	0.184	0.013	0.050	0.004	0.009	0.117	0.020
6	0.003	2.059	0.001 4	0.027	0.002	0.118	0.141	0.009	0.128	0.006	0.011	0.080	0.023
7	0.001	1.510	0.001 8	0.048	0.007	0.251	0.201	0.018	0.347	0.016	0.013	0.080	0.035
8	0.003	1.375	0.002 3	0.659	0.007	0.310	0.188	0.025	0.073	0.006	0.019	0.301	0.031
9	0.002	2.633	0.003 7	0.059	0.006	0.387	0.247	0.050	0.355	0.025	0.012	0.175	0.077
10	0.004	0.955	0.001 8	0.035	0.004	0.364	0.279	0.017	0.061	0.008	0.015	0.113	0.044
11	0.002	2.281	0.003 2	0.108	0.005	0.303	0.234	0.036	0.227	0.020	0.017	0.104	0.049
12	0.003	0.935	0.003 0	0.179	0.004	0.209	0.197	0.024	0.075	0.007	0.026	0.187	0.021
13	0.004	1.044	0.004 9	0.595	0.007	0.400	0.181	0.016	0.070	0.008	0.019	0.092	0.030
14	0.002	1.170	0.001 7	0.053	0.006	0.300	0.233	0.033	0.276	0.003	0.008	0.103	0.048
15	0.004	0.301	0.001 2	0.098	0.033	0.166	0.225	0.015	0.064	0.013	0.092	0.265	0.013
16	0.011	0.640	0.001 1	0.136	0.009	0.168	0.198	0.010	0.055	0.006	0.021	0.203	0.021
17	0.003	0.406	0.001 0	0.068	0.010	0.124	0.170	0.018	0.070	0.010	0.030	0.115	0.012
18	0.003	0.443	0.001 4	0.585	0.008	0.115	0.180	0.037	0.206	0.007	0.114	0.439	0.018
19	0.007	0.495	0.002 3	0.101	0.031	0.090	0.175	0.033	0.258	0.007	0.048	0.225	0.023
最大值	0.011	2.633	0.004 9	0.659	0.033	0.400	0.327	0.050	0.355	0.025	0.114	0.439	0.077
最小值	0.001	0.301	0.000 5	0.023	0.002	0.090	0.120	0.009	0.022	0.003	0.008	0.063	0.012
算术平均值	0.004	1.138	0.001 9	0.170	0.008	0.247	0.202	0.024	0.149	0.009	0.027	0.168	0.029

两地区不同采样点辣椒的BCF列于表4, 利用Kolmogorov-Smirnov检验对辣椒的BCF进行正态分布检验, 渐进显著性(双侧)值 P 均大于显著性水平($\alpha=0.01$), 表明辣椒13种重金属的BCF均服从正态分布。从表4可看出, 辣椒对重金属元素的生物富集能力大小顺序为 $Cd>Cu>Zn>Hg>Sn>Tl>Mn>Sb>Ni>Co>Cr>As>Pb$, 研究结果与李非里^[2]和王大州^[23]等的报道基本一致。与江水英等^[24]的报道结果不一致, 其报道的辣椒果实BCF为 $Zn(0.31)>Cd(0.22)>Pb(0.12)>Cu(0.03)$, 可能是由于其研究区为江西贵溪冶炼厂周边, 果实中的重金属有大气来源, 也可能是相似生物地球化学性质的重金属元素间的“拮抗”作用导致^[25]。本实验中在9号采样点辣椒Cd元素的BCF最大, 为2.633, 1号采样点辣椒Pb元素BCF最小, 为0.000 5, 且Cd平均BCF最大, Pb平均BCF最小, 说明了土壤中重金属Cd的生物有效性最强, 而Pb的生物可利用性最弱。

BCF越大, 重金属元素迁移进入辣椒体内的能力就越强。因此, Cd、Cu、Zn、Hg很容易被辣椒吸收进而富集在辣椒的果实中, 人类通过饮食途径可能会使辣椒中这些重金属在人体内积累, 进而增加人体健康风险。由于辣椒对Cd、Cu、Zn、Hg的BCF较大, 从另一角度也可认为辣椒是重金属元素Cd、Cu、Zn、Hg的耐性植物。

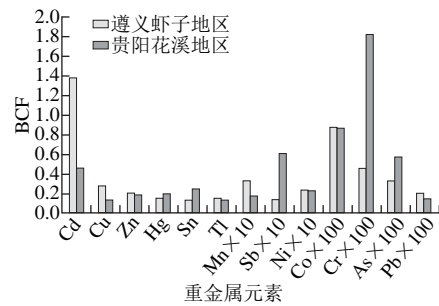


图2 两地区辣椒重金属元素平均BCF
Fig. 2 Average BCF of heavy metals in *Capsicum annuum* L. from two karst areas

贵阳花溪和遵义虾子两地区辣椒的平均BCF见图2, 可看出, 辣椒对As、Hg、Cr、Sb、Sn的富集程度表现为贵阳花溪地区高于遵义虾子地区, 而辣椒对Cd、Pb、Cu、Zn、Ni、Tl、Co、Mn的富集程度则表现为遵义虾子地区高于贵阳花溪地区, 表明就同一重金属元素而言, 贵阳花溪和遵义虾子两地区的辣椒的BCF存在不同, 这可能与两地区的土壤理化性质、土壤元素有效态、辣椒品种等因素有关。

2.5 辣椒重金属含量与土壤重金属含量及pH值的相关性

表5 辣椒重金属含量、土壤重金属含量及土壤pH值的Pearson相关系数
Table 5 Pearson correlation coefficients between heavy metals in *Capsicum annuum* L. and heavy metals and pH in soil

辣椒重金属含量	土壤重金属含量													pH
	As	Cd	Pb	Hg	Cr	Cu	Zn	Ni	Tl	Co	Sb	Sn	Mn	
As	-0.060	0.343	0.293	-0.051	0.213	0.378	0.230	0.236	0.238	0.200	0.155	0.453	0.233	0.272
Cd	-0.179	-0.260	-0.197	0.074	-0.287	-0.352	-0.230	-0.247	-0.262	-0.087	-0.279	-0.526	-0.305	
Pb	-0.307	-0.433	-0.345	-0.198	-0.158	-0.142	-0.091	0.005	-0.194	-0.102	-0.173	0.199	-0.396	-0.062
Hg	-0.130	-0.169	-0.271	-0.416	0.010	0.250	0.213	0.265	-0.017	0.297	-0.016	0.016	0.189	-0.335
Cr	0.075	0.389	0.273	0.024	0.566	0.639**	0.673**	0.634**	0.532	0.573	0.351	0.865**	0.536	-0.037
Cu	-0.099	0.076	0.320	-0.096	0.394	0.504	0.321	0.431	0.408	0.470	0.020	0.206	0.445	0.234
Zn	0.005	0.279	0.298	0.107	0.538	0.628**	0.574	0.593**	0.487	0.551	0.238	0.703**	0.429	-0.059
Ni	0.014	0.061	0.000	-0.067	0.482	0.655**	0.668**	0.676**	0.298	0.614**	0.115	0.602**	0.314	-0.588**
Tl	0.159	-0.122	0.022	0.175	0.142	0.030	0.107	0.107	0.291	0.110	0.473	0.247	-0.057	-0.765**
Co	0.213	0.067	0.277	0.194	0.616**	0.479	0.474	0.597**	0.596**	0.619**	0.416	0.480	0.483	-0.146
Sb	0.078	0.301	0.198	-0.106	0.491	0.603**	0.574	0.610**	0.386	0.647**	0.334	0.567	0.676**	-0.300
Sn	-0.066	0.327	0.069	-0.213	0.401	0.690**	0.597**	0.613**	0.288	0.574	0.241	0.712**	0.508	-0.273
Mn	0.369	0.111	0.243	0.180	0.515	0.422	0.404	0.476	0.564	0.561	0.665**	0.409	0.495	-0.496

注: **在0.01显著性水平(双侧)上呈显著相关。

经Kolmogorov-Smirnov检验辣椒重金属元素含量、土壤重金属元素含量、土壤pH值均服从正态分布($\alpha=0.01$), 则辣椒重金属与土壤重金属元素含量及土壤pH值构成的二元分布也服从正态分布, 因此可用Pearson相关系数来描述其相关性。由表5可看出, 除了Co、Ni、Sn以外, 辣椒中大多数元素含量与土壤中相应元素无显著相关性($P>0.05$), 反映了辣椒果实中的重金属元素虽然主要来自于土壤, 但是由于地球化学性质、土壤元素的有效态、土壤理化性质、辣椒品种等存在差异而导致辣椒中多数重金属元素含量与土壤中相应

元素的含量无显著相关性 ($P>0.05$)。辣椒中多数重金属元素含量与土壤pH值呈负相关,说明重金属在偏酸性的土壤环境中有效性更强。

2.6 辣椒重金属的健康风险

遵义虾子地区辣椒存在Cd超标现象,贵阳花溪地区辣椒存在个别样品Cr超标现象。因此,对贵州居民食用两地区辣椒的Cd和Cr暴露的健康风险进行评估,世界卫生组织建议的总Cr参考摄入量为每人200~500 $\mu\text{g}/\text{d}$ ^[23],从健康角度出发,以最小值200 $\mu\text{g}/\text{d}$ 为参照,人体质量以60 kg计,则Cr专门针对敏感人群的临时性每周人体可耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake, PTWI)为23.3 $\mu\text{g}/\text{kg } m_b$, Cd的PTWI为6.7 $\mu\text{g}/\text{kg } m_b$ ^[23]。

计算结果表明,贵州居民通过食用遵义虾子地区和贵阳花溪地区辣椒的Cd的PWI在0.10~0.56 $\mu\text{g}/\text{kg } m_b$ 之间,平均为0.26 $\mu\text{g}/\text{kg } m_b$,仅占Cd的PTWI的1.49%~8.36%,平均为3.88%。Cr的PWI在0.16~3.03 $\mu\text{g}/\text{kg } m_b$ 之间,平均为0.67 $\mu\text{g}/\text{kg } m_b$,仅占Cr的PTWI的0.69%~13.00%,平均为2.88%。

3 讨论

贵州是Cd的地球化学异常区,且以省为单元。由于近年来矿产资源开发与冶炼导致贵州地区重金属污染严重,贵州耕地土壤Cd含量在0.6~1.0 mg/kg 之间^[17]。此外,不同样品点重金属元素含量高低差异还与人类活动强度差异、地质背景来源密切相关^[26]。采样点15~19号的内梅罗综合污染指数法评价结果均为轻度污染,这可能与花溪处于城郊区,交通、工厂、汽车尾气、化学肥料等人类活动较频繁有关。1~14号采样点位于遵义虾子一带,仅有4件样品为轻度污染级别,仅占遵义虾子地区样品点的28.57%,这可能与当地为传统农业耕作区、人类活动影响较小、基本没有工业有关,此外,可能与遵义虾子地区三叠系地层无矿化作用有关。

重金属Cd、Pb、Hg表现为土壤中含量高的地区,而辣椒中相应元素含量却不高,其余重金属呈现土壤元素含量高,辣椒中元素含量也高的特点。有研究表明,植物可吸收大气Hg,也可吸收土壤Hg,当植物主要吸收大气Hg时,其地上部分Hg含量高于根部;当植物主要吸收土壤Hg时,则根部Hg含量高于地上部分Hg含量^[27]。江水英等^[24]研究发现在贵溪冶炼厂周边菜园地重金属Cu、Pb、Cd、Zn在辣椒植株叶部均比茎部含量高,而就茎-叶间的迁移系数来说,均表现为富集,认为极有可能与当地大气污染有关。汽车废气对植物的Pb污染有附在叶面的粉尘和吸收在叶内的可溶态2种形式,随着与高速公路距离的增加,土壤和大部分蔬菜Pb含量降低;大气颗粒物富集Zn、Cd、Pb、Mn,大气中Cd含量与蔬菜叶中Cd

含量有显著的正相关性^[28-30]。虽然有研究表明蔬菜中重金属存在大气来源,然而大气颗粒也是土壤风尘颗粒,其组成元素与土壤相似,此外,植物中重金属的吸收还与土壤中重金属的形态、土壤pH值、植物的元素富集特征有关系^[31-32]。因而呈现出部分样品点土壤中元素含量高的地区,辣椒中相应元素含量却不高的现象。

计算结果表明,通过食用贵阳花溪和遵义虾子两地区辣椒途径所摄入Cr和Cd的PWI远远小于世界卫生组织提出的专门针对敏感人群的PTWI,表明通过食用含有超标Cd、Cr的辣椒不会对人体健康造成影响。但是辣椒对Cd的富集问题不容忽视,花溪地区土壤重金属含量普遍高于遵义地区,城郊区土壤环境重金属污染防治工作应该引起相关部门的重视。

4 结论

与贵州省A层土壤背景值相比,辣椒种植区土壤Cu、Zn、Ni、Co、Mn平均含量分别超出其66%、1.5%、10%、5%、1%;与食用农产品产地环境质量评价标准相比,土壤平均含量仅Cd元素超标,平均含量超标9.33%,点位超标率为57.89%。

遵义虾子辣椒Cd含量部分超标,点位超标率为85.71%。贵阳花溪辣椒仅2个样品的Cr元素超标,分别超标了15.36%和12.18%,通过食用贵阳花溪和遵义虾子辣椒途径所摄入Cr和Cd的PWI远小于世界卫生组织提出的专门针对敏感人群的PTWI,通过食用含有超标重金属Cd、Cr的辣椒不会对人体健康造成影响,但在贵州喀斯特Cd高背景值地区种植辣椒应重视辣椒对Cd的富集。

辣椒重金属的BCF大小顺序为Cd>Cu>Zn>Hg>Sn>Ti>Mn>Sb>Ni>Co>Cr>As>Pb,辣椒对Cd的富集能力最强,BCF为1.138,Pb富集能力最小,BCF为0.0019。辣椒中Co、Ni、Sn含量分别与土壤Co、Ni、Sn含量呈显著正相关($P<0.05$),辣椒中As、Cd、Pb、Hg、Cr、Cu、Zn、Ti、Sb、Mn含量与土壤中对应元素含量无显著相关性($P>0.05$)。

参考文献:

- [1] ZARCINAS B A, ISHAK C F, MCLAUGHLIN M J, et al. Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2004, 26(3/4): 343-357. DOI:10.1007/s10653-005-4669-0.
- [2] 李非里, 刘丛强, 杨元根, 等. 贵阳市郊菜园土-辣椒体系中重金属的迁移特征[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(4): 52-56. DOI:10.3969/j.issn.1673-4831.2007.04.012.
- [3] ZHUANG P, ZOU B, LI N Y, et al. Heavy metal contamination in soils and food crops around Dabaoshan mine in Guangdong, China: implication for human health[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, 31(6): 707-715. DOI:10.1007/s10653-009-9248-3.

- [4] ZHUANG P, MCBRIDE M B, XIA H P, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(5): 1551-1561. DOI:10.1016/j.scitotenv.2008.10.061.
- [5] 王爽, 李荣华, 张增强, 等. 陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2313-2320.
- [6] ZHOU H, YANG W T, ZHOU X, et al. Accumulation of heavy metals in vegetable species planted in contaminated soils and the health risk assessment[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2016, 13(3): 1-12. DOI:10.3390/ijerph13030289.
- [7] CHAVEZ E, HE Z L, STOFFELLA P J, et al. Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador[J]. Science of the Total Environment, 2015, 533: 205-214. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.06.106.
- [8] BHATTI S S, SAMBYAL V, NAGPAL A K. Heavy metals bioaccumulation in berseem (*Trifolium alexandrinum*) cultivated in areas under intensive agriculture, Punjab, India[J]. Springer Plus, 2016, 5(1): 1-11. DOI:10.1186/s40064-016-1777-5.
- [9] ONG G H, WONG L S, TAN A L, et al. Effects of metal-contaminated soils on the accumulation of heavy metals in gotu kola (*Centella asiatica*) and the potential health risks: a study in Peninsular Malaysia[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 188(1): 40. DOI:10.1007/s10661-015-5042-0.
- [10] 邢丹, 张爱民, 王永平, 等. 贵州典型土壤-辣椒系统中镉的迁移富集特征[J]. 西南农业学报, 2016, 29(2): 332-336. DOI:10.16213/j.cnki.scjas.2016.02.023.
- [11] 毕坤, 王尚彦, 李跃荣, 等. 农业生态地质环境与贵州优质农产品[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 76-77.
- [12] 韩晓彤. 贵州大方县第四纪残积坡积层地球化学特征与辣椒品质的关系[D]. 贵阳: 贵州大学, 2011: 11-13.
- [13] 彭益书, 韩晓彤, 陈蓉. 贵州大方辣椒种植基地生态地质环境分析[J]. 广东农业科学, 2014, 41(18): 127-131; 237. DOI:10.16768/j.issn.1004-874x.2014.18.030.
- [14] LIU H Y, PROBST A, LIAO B H. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)[J]. Science of the Total Environment, 2005, 339(1/2/3): 153-166. DOI:10.1016/j.scitotenv.2004.07.030.
- [15] TIWARI K K, SINGH N K, PATEL M P, et al. Metal contamination of soil and translocation in vegetables growing under industrial wastewater irrigated agricultural field of Vadodara, Gujarat, India[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(6): 1670-1677. DOI:10.1016/j.ecoenv.2011.04.029.
- [16] 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: 224-336.
- [17] ZHANG X Y, CHEN D M, ZHONG T Y, et al. Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(7): 4932-4941. DOI:10.1007/s11356-014-3892-6.
- [18] 余文申, 姜虹, 杨红, 等. 贵州辣椒[J]. 辣椒杂志, 2005(3): 1-4.
- [19] ZHUANG P, LI Z A, ZOU B, et al. Heavy metal contamination in soil and soybean near the Dabaoshan mine, South China[J]. Pedosphere, 2013, 23(3): 298-304. DOI:10.1016/S1002-0160(13)60019-3.
- [20] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准: HJ/T332—2006[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 1-2.
- [21] 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 等. 河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2322-2328. DOI:10.13227/j.hjks.2016.06.041.
- [22] 卫生部. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 4-5.
- [23] 王大州, 林剑, 王大霞, 等. 根际土-辣椒系统中重金属的分布及食物安全风险评价[J]. 地球与环境, 2014, 42(4): 546-549. DOI:10.14050/j.cnki.1672-9250.2014.04.008.
- [24] 江水英, 吴声东, 肖化云, 等. 贵溪冶炼厂周边菜园土壤-辣椒系统中重金属的迁移特征[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(3): 628-632. DOI:10.3969/j.issn.1000-2286.2010.03.038.
- [25] 张志祥, 康华靖, 刘鹏, 等. 基于ICP-AES的濒危植物长序榆的元素分布及其与土壤因子的关系[J]. 水土保持学报, 2008, 22(3): 95-100. DOI:10.13870/j.cnki.stbxb.2008.03.037.
- [26] YAN H, YUAN S Y, LI M Y, et al. Evaluation of heavy metal contamination in agricultural topsoils in suburban Xuchang City, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(3): 2475-2480. DOI:10.1007/s12665-015-4252-7.
- [27] 王定勇, 牟树森, 青长乐. 大气汞对土壤-植物系统汞累积的影响研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2): 194-198. DOI:10.13671/j.hjkxxb.1998.02.014.
- [28] HAAR G T. Air as a source of lead in edible crops[J]. Environmental Science & Technology, 1970, 4(3): 226-229.
- [29] VOUTSA D, GRIMANIS A, SAMARA C. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter[J]. Environmental Pollution, 1996, 94(3): 325-335. DOI:10.1016/S0269-7491(96)00088-7.
- [30] 索有瑞, 黄雅丽. 西宁地区公路两侧土壤和植物中铅含量及其评价[J]. 环境科学, 1996, 17(2): 74-76. DOI:10.13227/j.hjks.1996.02.026.
- [31] 钱建平, 张力, 陈华珍, 等. 桂林市菜地土壤-蔬菜系统汞污染研究[J]. 地球化学, 2009, 38(4): 369-378. DOI:10.3321/j.issn:0379-1726.2009.04.007.
- [32] 黄兴星, 朱先芳, 唐磊, 等. 密云水库上游某铁矿区土壤重金属含量及形态研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1632-1639. DOI:10.3969/j.issn.1000-6923.2012.09.014.