

蔬菜及土壤的铅、镉、铜和锌污染及评价方法初探^{*}

祖旭宇¹, 李 元^{2**}, Christian Schvartz³

(1. 南华大学生命科学与技术学院生物教研室, 湖南 衡阳 421001;
2. 云南农业大学资源与环境学院生态环境研究所, 云南 昆明 650201;
3. 法国卡萨里克大学里尔高级农学院, 里尔)

摘要: 通过大田调查的方法, 应用聚类分析和综合污染指数法, 对云南省昆明市蔬菜及其土壤中 Pb, Cd, Cu 和 Zn 污染进行了评价。结果表明:(1)土壤重金属 Pb, Cd, Cu, Zn 的超标率依次为: Cd > Cu > Zn > Pb. 综合污染指数: Cd 和 Cu 为中污染, Pb 和 Zn 为轻污染。蔬菜土壤重金属总的综合评价为中污染。聚类分析结果为菜豆、番茄和青花菜的土壤污染较严重。(2)蔬菜 Pb, Cd, Cu, Zn 的含量超标率依次为: Pb > Cu > Cd > Zn. 聚类分析表明: 萝卜、菜豆和番茄污染较严重。(3)聚类分析与污染指数评价具有一致性、可比性, 结合两种方法进行分析评价更加合理、科学。

关键词: 蔬菜; 重金属; 综合污染评价; 聚类分析

中图分类号: X 53; X 503.231 文献标识码: A 文章编号: 1004-390X(2004)04-0457-05

Concentration and Evaluation on Pollution of Pb, Cd, Cu and Zn in Vegetable Farm Soil and Vegetable of Kunming

ZU Xu-yu¹, LI Yuan², Christian Schvartz³

(1. Department of Biology, Faculty of Biological Science and Technology, Nanhua University, Hengyan 421001, China;
2. Institute of Eco-environment, Faculty of Resource and Environment, Y A U, Kunming 650201, China;
3. Lille Advance University, Lille, France)

Abstract: The paper discussed the assessment methods of pollution of Pb, Cd, Cu and Zn in vegetable-farm soils and vegetable through field investigation method. The results showed that: Using pollution index and ratio of over-standard value methods, the order of over-standard value of Pb, Cd, Cu and Zn in soil was Cd > Cu > Zn > Pb. The single factor pollution of Pb, Zn in soil is low-degree, and Cd, Cu is middle-degree. The comprehensive pollution degree is middle. The cluster analysis showed the pollution of soil of Pea, Tomato and Cauliflower were serious. The order of over-standard value of Pb, Cd, Cu and Zn in vegetable was Pb > Cu > Cd > Zn. The cluster analysis showed the pollution of soil of Radish, Tomato and Cauliflower were serious. The cluster analysis and the comprehensive pollution Index given the similar results in some way, which should be combined to assessment.

Key words: vegetable; heavy metal; comprehensive pollution; assessment; cluster analysis

云南省昆明市在蔬菜生产上具有得天独厚的气候条件, 已成为了云南省的重要蔬菜生产基地,

在全国以及东南亚的蔬菜供应上也占有了举足轻重的地位。随着工业、交通运输等的发展, 特别是

* 收稿日期: 2003-05-27

** 通讯作者

基金项目: 中法国际合作项目(中法先进研究计划)(PRA E 01-02); 云南省国际合作项目(2002GH14)

作者简介: 祖旭宇(1974-), 男, 湖南沅江人, 硕士, 主要从事生物科学方面的教学和科研工作。

滇池污染的日益加重,昆明市蔬菜生产基地的环境也不同程度地受到影响,直接影响到蔬菜中重金属含量,为了对重金属污染土壤和蔬菜进行合理而科学的评价,应用聚类分析的方法和综合污染指数法具有重要的意义^[1~5]。聚类分析已广泛地应用在生物学领域的研究中^[6~8],而对重金属污染方面的研究未见报道,结合污染评价的综合方法与聚类分析对重金属的污染评价将有利于获得更加准确的结论,为环境污染评价提供科学的方法。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

在具有代表性的蔬菜生产区,分别采集不同类型的蔬菜,包括西芹、大白菜、莴笋、萝卜、菜豆、青花菜、番茄,共取得蔬菜样品 42 个,每个点均按对角线法采集蔬菜 2~3 kg 左右,同时对应蔬菜采集 0~20 cm 耕作层土壤样品 1 kg 左右,共 42 个土壤样品。

1.2 测定方法

蔬菜样品冲洗 3 次后,置于烘箱中 105 °C 杀青 30 min,65~70 °C 烘 24 h 左右,碾碎,过 100 目筛备用;土壤样品自然风干,碾碎,过 100 目筛备用。 Pb , Cd , Cu , Zn 的测定用原子吸收分光光度法^[9,10]。

1.3 尼梅罗污染指数法

参照土壤环境质量标准和蔬菜土壤分级标准^[6],利用单项污染指数和土壤综合污染指数进行污染评价,方法如下:

$P_i = Ci/Si$, 其中 P_i 为单项污染指数值, Ci 为土壤污染实测值, Si 为某污染评价标准。

若 $Ci \leq X_s$ 时, $P_i = Ci/Si$ (X_s 为土壤污染起始值)。

若 $X_s < Ci \leq X_m$ 时, $P_i = 1 + (Ci - X_s)/(X_m - X_s)$ (X_m 为土壤中污染起始值)。

若 $X_m < Ci \leq X_h$ 时, $P_i = 2 + (Ci - X_m)/(X_h - X_m)$ (X_h 为土壤重污染起始值)。

若 $Ci > X_h$ 时, $P_i = 3 + (Ci - X_h)/(X_h - X_m)$ 。

$P_i \leq 1$, 未污染; $1 < P_i \leq 2$, 轻污染; $2 < P_i \leq 3$, 中污染; $P_i > 3$, 重污染。

$P_{\text{综}} = [(P_{\text{平2}} + P_{\text{max}}^2)/2]^{1/2}$, 其中为 $P_{\text{平}}$ 为单项污染指数值的平均值, P_{max} 为单项污染指数值中

最大的一项值。 $P_{\text{综}} \leq 1$, 未污染; $1 < P_{\text{综}} \leq 2$, 轻污染; $2 < P_{\text{综}} \leq 3$, 中污染; $P_{\text{综}} > 3$, 重污染。

1.4 聚类分析

系统聚类法,即分层聚类法(HCM, hierarchical cluster analysis)是将研究对象的多个样品各自视为一类,并将几个样品认作同类,计算它们的相互之间的距离或相似系数,把距离最小或相似最大的样品合并为一类,再计算所得类与其他类的距离或相似系数,并将距离最小或相似最大的样品合并为一类,如此逐步进行类的合并,直至所有的样品归为一类为止。分层聚类法可以用于样本聚类(Q型),也可用于变量聚类(R型)。变量聚类用于在变量众多时寻找有代表性的变量。

通过聚类分析可以用重金属的含量对蔬菜土壤进行科学地分类,从而准确地对污染土壤进行评价^[12,13]。

2 结果与分析

2.1 利用国家标准和综合污染指数法,对土壤及蔬菜中重金属污染进行评价

2.1.1 根据国家土壤环境质量标准,评价土壤 Pb , Cd , Cu , Zn 含量状况与污染程度

根据国家土壤环境质量标准^[11],7 种蔬菜土壤 Pb 含量平均为 90.04 mg/kg, 范围在 48.42~206.3 mg/kg 之间, 均低于二级标准值, 萝卜土壤的含铅量较高, 平均为 118.50 mg/kg, 青花菜土壤最低, 为 61.97 mg/kg。土壤 Cd 含量平均为 0.728 6 mg/kg, 范围在 0.105~1.99 mg/kg 之间, 超过土壤环境质量标准值的二级标准值的样品占 85.71%, 青花菜土壤最高, 为 1.132 mg/kg, 大白菜土壤最低, 为 0.471 mg/kg。土壤 Cu 含量平均为 85.48 mg/kg, 范围在 20.37~213.54 mg/kg 之间, 超过土壤环境质量标准值的二级标准值的样品占 73.81%, 其中平均值以番茄土壤 Cu 含量最高, 为 138.77 mg/kg, 萝卜土壤含 Cu 量最低, 为 36.34 mg/kg。土壤 Zn 含量平均为 171.24 mg/kg, 范围在 92.64~257.98 mg/kg 之间, 超过土壤环境质量标准值^[5]的二级标准值的样品占 21.43%, 其中平均值以番茄土壤 Zn 含量最高, 为 209.90 mg/kg, 萝卜土壤含 Zn 量最低, 为 126.62 mg/kg(如表 1)。

表 1 土壤 Pb, Cd, Cu, Zn 含量与超标率

Tab. 1 Ratio of over-standard value and contents of Pb, Cd, Cu and Zn in soil

| 蔬菜品种 | 项目 | Pb | Cd | Cu | Zn |
|---|-----------------------------|--------|-------|--------|--------|
| 西芹 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 92.88 | 0.734 | 63.73 | 148.10 |
| | 超标率/% | 0 | 100 | 50 | 16.67 |
| 大白菜 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 115.95 | 0.471 | 105.77 | 156.60 |
| | 超标率/% | 0 | 66.67 | 66.67 | 16.67 |
| 莴笋 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 116.13 | 0.741 | 102.68 | 170.43 |
| | 超标率/% | 0 | 83.33 | 100 | 16.67 |
| 萝卜 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 118.50 | 0.659 | 36.34 | 126.62 |
| | 超标率/% | 0 | 83.33 | 0 | 0 |
| 菜豆 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 89.28 | 0.903 | 46.37 | 148.97 |
| | 超标率/% | 0 | 83.33 | 66.67 | 0 |
| 青花菜 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 61.97 | 1.132 | 104.87 | 171.24 |
| | 超标率/% | 0 | 100 | 83.33 | 16.67 |
| 番茄 | 平均含量/(mg·kg ⁻¹) | 66.54 | 0.524 | 138.77 | 209.90 |
| | 超标率/% | 0 | 100 | 100 | 66.67 |
| 国家土壤环境质量标准(二级, pH<6.5)/(mg·kg ⁻¹) | | 250 | 0.3 | 50 | 200 |

2.1.2 根据单项污染指数法和土壤综合污染指数法^[10], 评价土壤 Pb, Cd, Cu, Zn 污染程度

计算单项污染指数, 土壤 Pb 污染指数平均为 1.94, 轻污染, 范围在 1.594 ~ 2.088; 土壤 Cd 平均为 2.513, 中污染, Cd 污染范围在 1.524 ~ 3.60, 其中菜豆和青花菜土壤为重污染; 土壤 Cu 平均为 2.532, 中污染, 范围在 1.235 ~ 4.290; 其中番茄土

壤 Cu 污染最严重; 土壤 Zn 平均为 1.617, 轻污染, 不同蔬菜土壤 Zn 污染范围在 1.266 ~ 2.099 (如表 2)。

土壤综合污染指数平均为 2.349, 中污染, 不同蔬菜土壤综合污染范围在 1.935 ~ 3.507, 以番茄和青花菜土壤污染较严重(如表 2)。

表 2 土壤污染指数及评价等级
Tab. 2 Pollution index and assessment degree of soil

| 蔬菜品种 | 单项污染指数值 | | | | 综合污染指数值 | 污染等级 |
|---------|---------|-------|-------|-------|---------|------|
| | Pb | Cd | Cu | Zn | | |
| 西芹 | 2.034 | 2.415 | 1.811 | 1.480 | 1.935 | 轻污染 |
| 大白菜 | 1.994 | 1.524 | 3.210 | 1.566 | 2.702 | 中污染 |
| 莴笋 | 2.176 | 2.371 | 3.090 | 1.704 | 2.729 | 中污染 |
| 萝卜 | 2.150 | 2.423 | 0.923 | 1.266 | 2.089 | 中污染 |
| 菜豆 | 1.991 | 3.275 | 1.235 | 1.489 | 2.713 | 中污染 |
| 青花菜 | 1.639 | 3.605 | 3.162 | 1.712 | 3.114 | 重污染 |
| 番茄 | 1.594 | 1.978 | 4.290 | 2.099 | 3.507 | 重污染 |
| 综合污染指数值 | 1.940 | 2.513 | 2.532 | 1.617 | 2.349 | |
| 污染等级 | 轻污染 | 中污染 | 中污染 | 轻污染 | 中污染 | 中污染 |

2.1.3 根据国家食品卫生标准^[14,15], 评价蔬菜 Pb, Cd, Cu, Zn 含量水平及污染状况

从表 3 可见, 蔬菜 Pb 含量平均为 0.864 mg/kg, 范围在 0.078 ~ 3.268 mg/kg 之间, 超过国家食品卫生标准的占 92.86%, 以青花菜最高, 为 2.639

mg/kg, 番茄最低, 为 0.266 mg/kg。蔬菜 Cd 含量平均为 0.024 1 mg/kg, 范围在 0.000 1 ~ 0.160 9 mg/kg 之间, 超过国家食品卫生标准的占 11.90%, 不同蔬菜的含量有较大的差异, 其中以大白菜最高, 为 0.049 6 mg/kg, 番茄最低, 为 0.006 3 mg/kg。蔬菜

Cu 含量平均为 8.263 mg/kg , 范围在 $0.603 \sim 27.00 \text{ mg/kg}$ 之间, 超过国家食品卫生标准的占 28.57%, 菜豆最高, 为 17.35 mg/kg , 番茄最低, 为 0.65 mg/kg . 蔬菜 Zn 含量平均为 9.016 mg/kg , 范围在 0.729

$\sim 32.32 \text{ mg/kg}$ 之间, 超过国家食品卫生标准的占 4.76%, 菜豆最高, 为 19.30 mg/kg , 番茄最低, 为 2.692 mg/kg (如表 3)。

表 3 蔬菜 Pb, Cd, Cu, Zn 含量与超标率

Tab. 3 Ratio of over-standard value and contents of Pb, Cd, Cu and Zn in vegetable

| 蔬菜品种 | 项目 | Pb | Cd | Cu | Zn |
|---|---|-------|--------|-------|-------|
| 西芹 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 0.451 | 0.024 | 5.88 | 10.60 |
| | 超标率/% | 100 | 16.67 | 0 | 0 |
| 大白菜 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 0.489 | 0.0496 | 3.34 | 6.55 |
| | 超标率/% | 100 | 33.33 | 0 | 0 |
| 莴笋 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 0.373 | 0.0394 | 5.42 | 5.04 |
| | 超标率/% | 83.33 | 33.33 | 0 | 0 |
| 萝卜 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 0.787 | 0.0268 | 8.58 | 9.53 |
| | 超标率/% | 83.33 | 16.67 | 33.33 | 0 |
| 菜豆 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 1.045 | 0.0081 | 17.35 | 19.30 |
| | 超标率/% | 83.33 | 0 | 83.33 | 33.33 |
| 青花菜 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 2.639 | 0.0144 | 16.62 | 9.41 |
| | 超标率/% | 100 | 0 | 83.33 | 0 |
| 番茄 | 平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 0.266 | 0.0063 | 0.65 | 2.692 |
| | 超标率/% | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 国家食品卫生标准/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | | 0.2 | 0.05 | 10 | 20 |

2.2 应用聚类分析, 对土壤及蔬菜中重金属污染进行评价

2.2.1 应用聚类分析, 对土壤中重金属污染进行评价

土壤中重金属含量聚类分析可见(图 1), 番茄(6 号)和青花菜(7 号)土壤重金属含量可分为一类, 含量较高, 萝卜(4 号)单独为一类, 为中等, 西芹(1 号)、大白菜(2 号)、莴笋(3 号)、菜豆(5 号)为一类, 稍低。

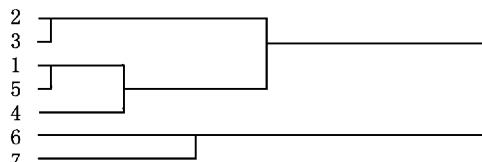


图 1 土壤重金属含量的聚类分析树形图

Fig. 1 Dendrogram of contents of heavy metal in soil

通过对土壤重金属超标率进行聚类分析(图 2), 可见超标最严重的为萝卜(4 号); 其次为青花菜(7 号), 超标中等; 西芹(1 号)、大白菜(2 号)、莴笋(3 号)、菜豆(5 号)和番茄(6 号)为一类, 污染较轻。

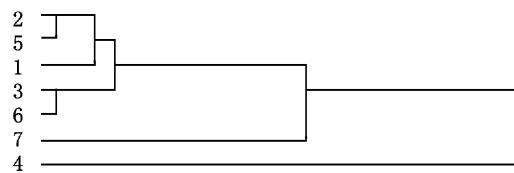


图 2 土壤重金属含量超标率聚类分析树形图

Fig. 2 Dendrogram of ratio of over-standard value of heavy metal in soil

比较土壤综合污染指数的评价等级与聚类分析, 结果基本一致。但也有一定的差异, 萝卜土壤综合污染指数为中等, 但其超标率聚类分析结果中表现较明显不同。番茄土壤综合污染指数为严重污染, 而超标率聚类分析中并不突出, 可能与偏重 Pb 超标有关。因此, 在对土壤重金属污染进行评价时可将二者结合起来考虑, 获得更加合理的评价结果。

2.2.2 应用聚类分析, 对蔬菜中重金属污染进行评价

从图 3 可见, 菜豆(5 号)和番茄(6 号)蔬菜重

金属含量可以分为一类,其含量较高,西芹(1号)、萝卜(4号)和青花菜(7号)为一类,为中等,大白菜(2号)和莴笋(3号)为一类,属于较低。

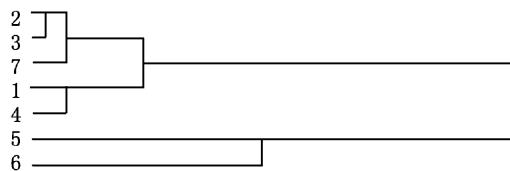


图3 蔬菜重金属含量的聚类分析树形图

Fig. 3 Dendrogram of contents of heavy metal in vegetable

通过对蔬菜重金属超标率进行聚类分析(图4),可见,超标最严重的为萝卜(4号),其次为菜豆(5号)、番茄(6号)和青花菜(7号),西芹(1号)、大白菜(2号)和莴笋(3号)为一类,污染较轻。

可见,通过聚类分析对蔬菜重金属污染进行综合评价,比单独用超标率评价更为合理。结合两种评价方法可以认为,重金属污染最严重的蔬菜为萝卜,其次为菜豆、番茄和青花菜。这一结果与土壤污染的评价是一致的。

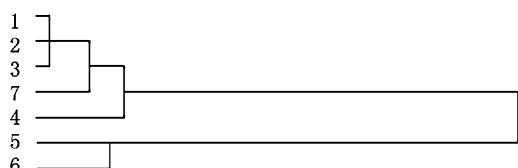


图4 蔬菜重金属含量超标率聚类分析树形图

Fig. 4 Dendrogram of ratio of over-standard value of heavy metal in vegetable

3 小结

(1) 昆明市蔬菜土壤重金属 Pb, Cd, Cu, Zn 的超标率依次为: Cd > Cu > Zn > Pb. 综合污染指数为: Cd 和 Cu 为中污染, Pb 和 Zn 为轻污染。不同蔬菜土壤的综合污染指数为: 番茄和青花菜的土壤为重污染, 萝卜、菜豆、大白菜和莴笋的土壤中污染, 西芹土壤为轻污染。土壤重金属总的综合评价为中污染。

对不同蔬菜土壤进行聚类分析表明: 菜豆、番茄和青花菜的土壤污染较为严重, 其他土壤污染稍轻。

(2) 蔬菜 Pb, Cd, Cu, Zn 的含量超标率依次为: Pb > Cu > Cd > Zn, Pb 最严重。对不同蔬菜重金属污染进行聚类分析表明: 萝卜、菜豆和番茄为一类,

污染较严重, 其他蔬菜污染稍轻。

(3) 聚类分析与污染指数评价在较大程度上具有一致性, 有一定的可比性, 但却不完全相同, 二者可以相互补充, 结合两种方法进行分析评价, 结果将更加合理、科学。

[参 考 文 献]

- [1] 魏秀国, 何江华, 王少毅, 等. 广州市菜园土和蔬菜中镉含量水平及污染评价[J]. 土壤与环境, 2002, 11(20): 129–132.
- [2] 庞金华. 上海郊县土壤和农作物中金属元素的污染评价[J]. 植物资源与环境, 1994, 3(1): 20–26.
- [3] MARTIN A C. Contamination by heavy metals in soils in the neighbourhood of a scrapyard of discarded vehicles [J]. Sci. Total Environ., 1998, 212(2/3): 145–152.
- [4] 孙尚云, 陈陆望. 灰色聚类分析在祁南煤矿综采地质条件综合评价中的应用[J]. 矿产安全与环保, 2003, 30(1): 31–33.
- [5] 王凯荣, 龚惠群, 王久荣. 栽培植物的耐镉性与镉污染土壤的农业利用[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 196–199.
- [6] 张松滨, 宋静. 土壤重金属污染的灰色模糊评价[J]. 干旱环境监测, 2002, 16(1): 31–33.
- [7] 舒冬妮. 用模糊聚类分析评价惠民及淄博地区土壤环境质量[J]. 山东农业大学学报, 1989, 20(1): 78–81.
- [8] 沈讯伟, 袁春伟, 王世和. 基于模糊聚类分析的水污染评价[J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(增刊): 30–34.
- [9] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.
- [10] 奚旦立, 陆雍森, 蒋展鹏, 等. 环境工程手册——环境监测卷[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [11] 汪雅谷, 张四荣. 无污染蔬菜生产的理论与实践[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.
- [12] 张宝泉, 刘庆东, 张晓清. 计算机与环境多因素分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [13] 登聚龙. 灰色系统[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [14] 葛晓光, 张智敏. 绿色蔬菜生产[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [15] 周泽义. 中国蔬菜重金属污染及控制[J]. 资源生态环境网络研究动态, 1999, 10(3): 21–27.